

Synthese und Eigenschaften N-substituierter 1,3,2-Diboroxane

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades
„Doktor
der Naturwissenschaft“
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Wilhelm Weber
geb. in Wiesbaden

Mainz 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthese und Eigenschaften N-substituierter 1,3,2-Diboroxane

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades
„D o k t o r
d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t “
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Wilhelm Weber
geb. in Wiesbaden

Mainz 1979



Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gattow
Prof. Dr. H. Singer

Datum der mündlichen Prüfung: 27.6.79

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Gattow vom Januar 1976 bis zum Mai 1979 am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Gattow sei für seine Betreuung und für die stetige freundliche Unterstützung gedankt.

Herrn Dr. U. W. Gerwarth danke ich für klärende Diskussionen im Verlauf der Arbeit.

Herrn Dr. B. Wrackmeyer (Universität München) danke ich für die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren.

Den Herren W. Pracht, F. Wolf, M. Berner und E. Wüstner danke ich für die Durchführung zahlreicher massen-, IR- und NMR-spektroskopischer Messungen.

Meiner Frau Annelore

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungen und Symbole

	Seite
1. Boroxine und Diboroxane	1
2. Problemstellung	5
3. Experimentelle Methoden und Ausgangsverbindungen	6
4. Synthese und Eigenschaften acyclischer Aminodiboroxane	11
4.1. 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan <u>3</u>	11
4.2. Die Umaminierung von Diboroxan <u>3</u> mit sekundären Aminen	16
4.3. Die Molekülspektren der 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diphenyldiboroxane	17
4.4. Experimenteller Teil zu den Abschnitten 4.1. bis 4.3.	24
5. Borylierte Amide und Harnstoffe - Synthesemöglichkeiten ausgehend von 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan <u>3</u>	31
6. Die Bisborylierung von Harnstoffen und Thioharnstoffen mit Aminodiboroxanen	33
6.1. Sym. Dimethylharnstoff bzw. -thioharnstoff und 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan <u>3</u>	33
6.1.1. Der Reaktionsverlauf	33
6.1.2. Die Molekülstrukturen der Endprodukte <u>11</u> und <u>13</u>	34
6.1.3. Die Molekülstrukturen der Zwischenprodukte <u>10</u> und <u>12</u>	34
6.2. Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Diboroxan <u>3</u>	43
6.3. Die Synthese von 2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on und -thion	48

6.3.1.	Die Existenz von Tetrakis(dimethylamino)diboroxan <u>16</u>	48
6.3.2.	Das nicht isolierbare Tetrakis(dimethylamino)diboroxan <u>16</u> als Bisborylierungsreagenz	49
6.4.	Die spektroskopische Systematik der 1,3,5-Oxadiaza-2,6-diborinan-4-one und -thione	54
6.4.1.	Die ¹ H-NMR-Spektren	54
6.4.1.1	Amide, Thioamide, Harnstoffe und Thioharnstoffe	54
6.4.1.2	Die heterocyclischen Bisborylierungsprodukte	55
6.4.2.	Die Infrarot-Spektren	56
6.4.2.1	Harnstoffe und Thioharnstoffe	56
6.4.2.2	Die heterocyclischen Bisborylierungsprodukte	59
6.5.	Experimenteller Teil zu den Abschnitten 6.1. bis 6.4.	62
7.	Die Verknüpfung der 1,3-Diphenyldiboroxan-1,3-diy-yl-Gruppe mit zwei Harnstoff- oder Amidresten	71
7.1.	Die Aminoborierung von Isocyanaten mit dem Diboroxan <u>2</u>	72
7.2.	Syntheseweg zu den 1,3-Diamido-1,3-diphenyldiboroxanen	72
7.3.	Die Molekülstrukturen der Ureido- und Amidodiboroxane <u>19</u> bis <u>21</u>	77
7.4.	Die Reaktion von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on <u>11</u> mit sym. Dimethylharnstoff	86
7.5.	Experimenteller Teil zu den Abschnitten 7.1. bis 7.4.	89
8.	Umlagerungsreaktionen bei Umsetzungen des Diboroxans <u>2</u> mit Amiden - ein neuer Typ von Heterocyclen	94

8.1.	Die Reaktion von <u>3</u> mit N-Methylformamid	94
8.2.	Eine Zwischenstufe bei der Reaktion von Diboroxan <u>3</u> mit N-Methylacetamid	100
8.3.	Signalverschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der Bicyclen <u>21</u> , <u>22</u> , <u>24</u> und <u>25</u> durch das Lösungsmittel Benzol	105
8.4.	Experimenteller Teil zu den Abschnitten 8.1. bis 8.3.	110
9.	Diskussion der Ergebnisse	114
10.	Zusammenfassung	121
11.	Literaturverzeichnis	123

Abkürzungen und Symbole

Die Verbindungen, Gleichungen usw. sind durch fortlaufende Nummerierung gekennzeichnet :

Verbindungen	: <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> , ...
Gleichungen	: Gl. (1), Gl. (2), ...
Literaturzitate:	1), 2), ...
Tabellen	: Tab. 1, Tab. 2, ...
Abbildungen	: Abb. 1, Abb. 2, ...

Werden Molekülstrukturen diskutiert, bzw. nicht in der Arbeit untersuchte Verbindungen zum Vergleich herangezogen, so werden sie mit (A), (B), (C), usw. bezeichnet. Die Kennzeichnung beginnt in jedem neuen Abschnitt erneut mit (A) .

Weitere Abkürzungen :

Kp = Siedepunkt

Fp = Schmelzpunkt

In den IR-Spektren :

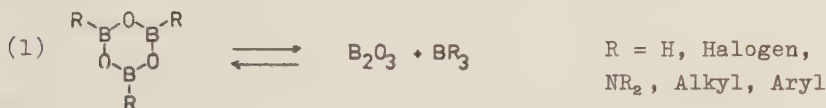
w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark,
sh = Schulter, br = breit

In den NMR-Spektren :

s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett, m = Multiplett,
br = breit, Hwb = Halbwertsbreite

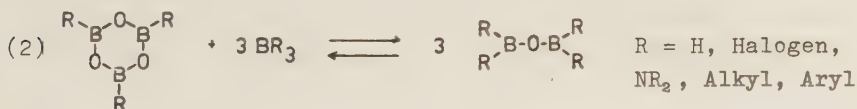
1. Boroxine und Diboroxane

Boroxine sind Verbindungen mit dem planaren, schwach aromatischen Ringsystem des cyclo-1,3,5-Trioxa-2,4,6-triborans. Die Substituenten beeinflussen die Elektronenverteilung im Ring durch ihre Elektronegativität und die dadurch bedingte Polarisierung im σ -Elektronensystem sowie durch mögliche Doppelbindungsanteile in der Bindung zum Bor. Daher hängt die Stabilität der Boroxine gegenüber dem Zerfall nach Gl. (1) von den Substituenten ab ¹⁾.



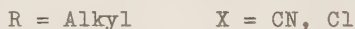
Der Grundkörper, das Boroxin $(\text{HBO})_3$ ²⁾ selbst, ist nur oberhalb von 1100 K thermodynamisch stabil, und Trichlorboroxin $(\text{ClBO})_3$ ³⁾ entsteht oberhalb 570 K in der Gasphase. Beide Verbindungen lassen sich durch Abschrecken kinetisch stabilisieren, zerfallen aber beim Erwärmen auf Raumtemperatur nach Gl. (1). Mit Alkyl-, Aryl- und Dialkylaminosubstituenten liegt das Gleichgewicht (1) dagegen auch bei Raumtemperatur auf der Seite der Boroxine.

Die Mesomeriestabilisierung der Boroxine verhindert eine weitere Umsetzung zu Diboroxanen nach Gl. (2), wie überhaupt die letztere Substanzklasse unbeständiger als die Boroxine erscheint und nur eingeschränkt zugänglich ist ⁴⁾.

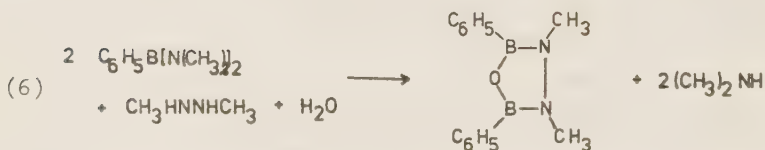
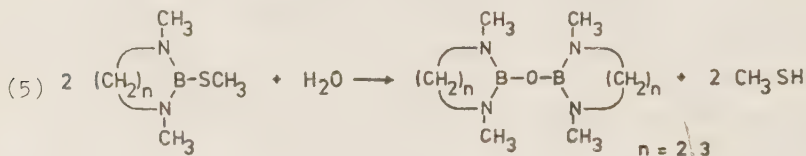


Weder der Grundkörper $(\text{H}_2\text{B})_2\text{O}$, noch Tetrahalogendiboroxane konnten bisher isoliert werden. Wenn BF_3 bei 1100 K auf B_2O_3 einwirkt, findet man massenspektrometrisch neben viel $(\text{FBO})_3$ nur mit geringer relativer Häufigkeit ein Molekulation von Tetrafluordiboroxan $(\text{F}_2\text{B})_2\text{O}$ ⁵⁾.

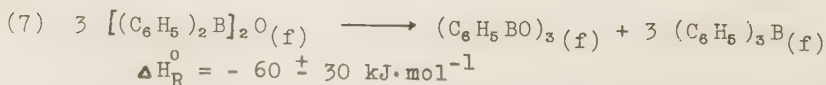
Molmassenbestimmungen von B_2O_3 in flüssigem BCl_3 ergaben keinen Anhaltspunkt für die Existenz von $(Cl_2B)_2O$ neben dem unter diesen Bedingungen vorliegenden $(ClBO)_3$ ³⁾. Auch alle Versuche, Tetrakis(dialkylamino)diboroxane nach Gl. (3) herzustellen, scheiterten. Stattdessen wurden bei der destillativen Aufarbeitung die vermutlich nach Gl. (4) entstandenen Zerfallsprodukte erhalten^{6,7)}.



Lediglich die Fixierung der Substituenten in cyclischen Systemen erlaubte bisher die Isolierung von Amino-diboroxanen nach den Gleichungen (5)⁸⁾ und (6)⁹⁾.



Acyclische Tetraalkyl- und Tetraaryldiboroxane dagegen sind bekannt. Obwohl die Zerfallsreaktion (7) nach den Bildungsenthalpien¹⁰⁾ schwach exotherm ist und wegen der zunehmenden Molekülzahl auch entropisch begünstigt sein sollte, läßt sich beispielsweise Tetraphenyldiboroxan



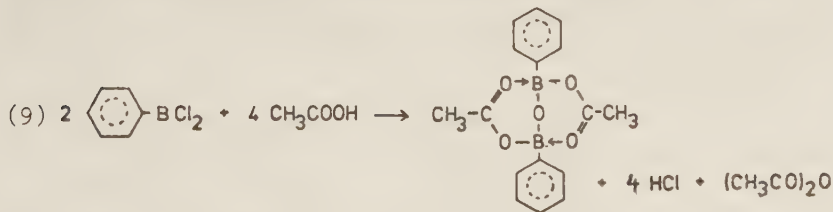
synthetisieren und reinigen. Beim Erhitzen im Massenspek-

trometer findet man aber neben dem Diboroxan stets die Moleküllionen der Zersetzungsprodukte¹¹⁾, und thermischer Zerfall erklärt auch die zwischen 389 und 404 K schwankenden Literaturangaben für den Schmelzpunkt⁴⁾. Ähnlich zersetzen katalytische Mengen Tetraäthylidiboran(6) $(C_2H_5)_4B_2H_2$ das Tetraäthylidiboroxan nach Gl. (8)¹²⁾.

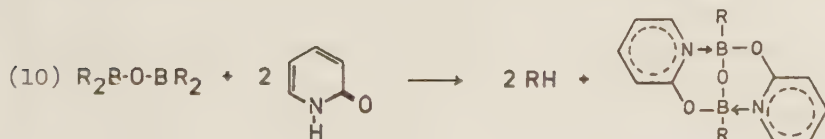


Wie die Halogen- und Aminodiboroxane sind die Alkyl- und Arylverbindungen demnach thermodynamisch instabil, zerfallen aber nicht spontan.

Thermodynamisch stabil dagegen scheinen die intramolekular koordinativ abgesättigten Acyloxydiboroxane¹³⁻¹⁵⁾ zu sein. So entsteht etwa 1,3-Diacetoxy-1,3-diphenyldiboroxan, vermutlich über Phenylbordiäcetat, nach Gl. (9)¹⁵⁾.



Amidodiboroxane¹⁶⁾ und das Reaktionsprodukt aus Tetraalkyldiboroxanen und Pyrid-2-on (2-Hydroxypyridin) nach Gl. (10)¹⁷⁾ bilden ähnliche bicyclische Molekülstrukturen aus.



Als einziges acyclisches Diboroxan mit anderen Substituenten als Alkyl- oder Arylgruppen wurde das 1,3-Bis-(dimethylamino)diboroxan $[\text{HBN}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ gefunden und spektroskopisch untersucht. Es entstand auf ungeklärte Weise

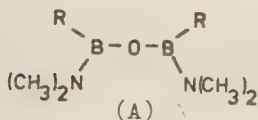
bei der Zersetzung von Dimethylaminoboran $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$ im Lichtbogen. Im Massenspektrum findet man neben dem Diboroxan die Zersetzungsprodukte Dimethylaminoboran und Tris(dimethylamino)boroxin¹⁸⁾.

2. Problemstellung

Aus den im vorhergehenden Abschnitt zusammengestellten Fakten ergeben sich folgende Überlegungen:

Acyclische Diboroxane mit vier gleichen Substituenten neigen dazu, sich unter Bildung von Boroxinen zu zersetzen. Deshalb waren bisher nur die Alkyl- und Arylverbindungen zugänglich, die durch kinetische Zerfallshemmung stabilisiert sind. Als Ausgangssubstanz für chemische Umsetzungen an der BOB-Gruppe sind diese Substanzen wenig geeignet, da sich die Alkyl- bzw. Arylreste meist nur schwer substituieren lassen¹⁷⁾. Entsprechende Diboroxane mit reaktiveren Substituenten sind wegen ihrer Instabilität bisher nicht bekannt.

Die Existenz des zufällig gefundenen, aber spektroskopisch identifizierten 1,3-Bis(dimethylamino)diboroxans $(\text{HBN}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$ ¹⁸⁾ läßt für gemischt substituierte Verbindungen des Typs (A) größere Stabilität erwarten. Besonders günstig sollte sich die Einführung von Alkyl- oder Arylgruppen für die Reste R auswirken, wobei wegen der geringen Oxidationsempfindlichkeit der Bor-Phenyl-Bindung die Aryl- der Alkylsubstitution vorzuziehen ist.



Ausgehend von diesen Vorstellungen wird die Synthese des 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxans angestrebt. Wenn die Substanz ausreichend stabil, aber auch reaktionsfähig genug ist, könnte sie als Ausgangsverbindung zur Synthese neuer BOB-Verbindungen dienen. Dazu eröffnen die für die BN-Bindung typischen Substitutions- oder Aminoborierungsreaktionen vielfältige Möglichkeiten. Insbesondere die Bildungswesen und Eigenschaften von Harnstoffderivaten sollen untersucht werden, da von anderen 1,3-bifunktionellen Substituenten bereits bekannt ist, daß sie mit der BOB-Gruppe stabile cyclische Molekülstrukturen ausbilden können (vgl. Gl. (9) und (10) S. 3 und Gl. (25) S. 32).

3. Experimentelle Methoden und Ausgangsverbindungen

Fast alle eingesetzten und erhaltenen Borverbindungen sind wasserempfindlich und müssen unter Ausschluß von Feuchtigkeit gehandhabt werden. Die entsprechenden Techniken sind in der Literatur hinreichend beschrieben¹⁹⁾ und bedürfen nur weniger Ergänzungen. Als Schutzgas wurde für alle Versuche Argon benutzt, das durch kaliumbeschichtetes Al_2O_3 -Pulver⁷⁸⁾ geleitet und so von Wasser und Sauerstoff befreit wurde. Toluol und Benzol wurden über Benzophenon/Kalium, Dichlormethan und Petroleumbenzin über P_4O_{10} destilliert. NMR-Lösungsmittel wurden durch Molekularsieb 4 A getrocknet. Zur Präparation der IR-Proben diente ein Handschuhkasten, dessen Ar-Atmosphäre ständig über Molekularsieb 4 A umgepumpt wurde. Unter den gleichen Bedingungen wurden Proben für NMR- und Massenspektren, sowie für Schmelzpunkte, kryoskopische Molmassenbestimmungen und Analysen abgefüllt.

Infrarotspektren:

Feste, wasserempfindliche Proben wurden am Leitz-Gitterspektrographen III G als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen aufgenommen, Flüssigkeiten kapillar zwischen KBr-Platten. Festsubstanzen, die gegen Luftfeuchtigkeit unempfindlich sind, wurden als KBr-Preßlinge registriert. Hydrolytische Zersetzung der Proben zeigt sich deutlich an $\nu(\text{OH})$ - bzw. $\nu(\text{NH})$ -Banden. B-Phenylgruppen enthaltende Substanzen hydrolysieren zu Triphenylboroxin, das man leicht an einer starken Bande bei 584 cm^{-1} erkennen kann. Die IR-Spektren stellen also ein gutes Reinheitskriterium für die wasserempfindlichen Verbindungen dar.

Massenspektren:

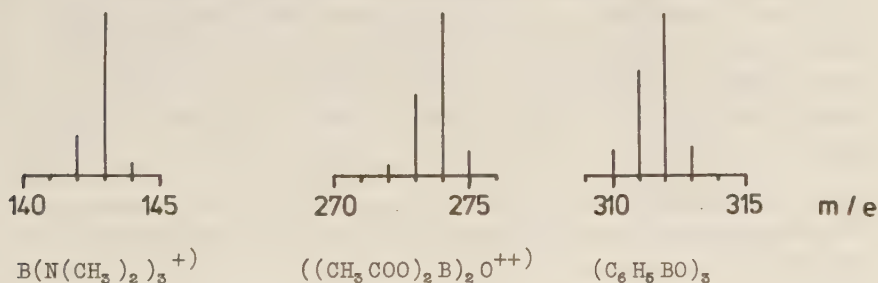
Übersichtsspektren wurden mit dem Gerät ATLAS MAT CH 7 A bei Elektronenstoßionisation mit 70 eV aufgenommen. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 520 K.

Zur Suche nach metastabilen Ionen (vgl. S. 432 in ²⁰⁾) und für Aufnahmen bei variabler Elektronenenergie wurde das Gerät ATLAS MAT CH 4 eingesetzt. Es besaß ein Direkteinlaßsystem mit

Heizvorrichtung, das die Temperaturkontrolle am Ort des Probenziegels gestattete. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 430 K.

Beim Einbringen der Proben wurde ein kurzer Kontakt mit der Luft in Kauf genommen. Die dabei entstehenden Verunreinigungen können meist zu Beginn der Messung abgezogen werden. Wenn etwas Triphenylboroxin zurückbleibt, ist damit nur eine geringe Störung der Aufnahme verbunden, da diese Verbindung sehr schwach fragmentiert²¹⁾. Das Isotopenverhältnis $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 19,8/80,2 \%$ erleichtert die Zuordnung borhaltiger Ionen. Die charakteristischen Isotopenverteilungen für ein, zwei oder drei Boratome enthaltende Molekülionen sind in Abb. 1 wiedergegeben. Überlagerungen von $(\text{M-H})^+$ mit M^+ stören manchmal

Abb. 1: Isotopenverteilungen von borhaltigen Molekülionen



^{+)Eingabe über den Gaseinlaß}

^{++)Hergestellt aus H_3BO_3 und $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ nach²²⁾}

die Erkennung der Isotopenverteilung. Diese Schwierigkeit konnte für alle Molekülionen durch Aufnahmen bei niedriger Elektronenenergie überwunden werden. Unter diesen Bedingungen wird die Fragmentierung und damit auch die H-Abspaltung unterdrückt (vgl. S. 242 in ²⁰⁾). Wenn nicht anders vermerkt, entsprechen bei den zugeordneten Bruchstücken die gefundenen Isotopenverteilungen dem berechneten Borgehalt. Metastabile Ionen wurden zur Sicherung der vorgeschlagenen Zerfallswege benutzt. Ein solches Ion m^* entspricht dann der Fragmentierung $\text{A}^+ \longrightarrow \text{B}^+ + \text{C}$, wenn für die m/e-Werte

gilt: $m^* = B^2 \cdot A^{-1}$ (vgl. S. 434 in ²⁰)).

¹H-NMR-Spektren:

Für Routinespektren wurde das Gerät Jeol JNM 60, für Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen das Gerät Varian A 60 eingesetzt. 90 MHz-Spektren wurden auf Bruker WH 90 registriert. Chemische Verschiebungen werden in positiven δ -Werten angegeben, wenn sie vom Standard Tetramethylsilan aus bei tieferem Feld erscheinen.

¹³C-NMR-Spektren:

Breitbandprotonenentkoppelte Spektren wurden auf Bruker WH 90 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ tieffeld von TMS sind positiv.

¹¹B-NMR-Spektren:

Die Spektren wurden auf einem Gerät Bruker HX 90 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München aufgenommen. Als externer Standard diente $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, die Auswertung geschah nach der Seitenbandmethode²³). Chemische Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ tieffeld vom Standard sind positiv angegeben.

C,H,N-Bestimmung

Verbrennungsanalysen - Mikroanalytisches Labor der Universität Mainz.

B-Analysen

Borverbindungen, die bei der Hydrolyse Phenyldihydroxyboran, Triphenylboroxin oder Borsäure bilden, wurden in Anwesenheit von Mannit mit 1 n NaOH gegen Thymolphthalein titriert. Wasserunlösliche Substanzen wurden zunächst mit wenig Methanol zersetzt. Wird zusätzlich ein Amin frei, kann so nur das "freie Bor" bestimmt werden, dessen Mannitkomplex nicht durch das Amin neutralisiert ist. Erhitzen ist wegen der Wasserdampflichkeit von Triphenylboroxin zu vermeiden. Die auf diese Weise bestimmten Borgehalte waren besser reproduzierbar als die verbrennungsanalytischen C,H,N-Bestimmungen. Störungen bei der Verbrennung sind von solchen Verbindungen bekannt, die BC-, und insbesondere B-Phenyl-Bindungen enthalten^{11,12,24}). Bei einigen Verbindungen war trotz guter Homogenisierung der Proben die Streuung so stark, daß die C,H,N-Analysen keine sicheren Ergebnisse lieferten.

Ausgangssubstanzen

Technische Harnstoffe und Amide wurden durch Umkristallisieren und Vakuumtrocknung oder durch Destillation gereinigt. Dimethylamin stammte aus einer Industriespende der BASF und wurde ungereinigt eingesetzt. BCl_3 wurde von der Fa. Merck bezogen.

Modifizierte Vorschrift²⁵⁾ zur Darstellung von Phenylldichlorboran^{26,27)} (Gl. (11)):



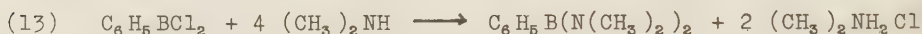
In einem 4 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Intensivkühler mit aufgesetztem Trockeneiskondensser werden 650 g (1,53 mol) Tetraphenylstannan 30 Minuten lang mit einer Eis/Kochsalz-Mischung vorgekühlt. Ein mit Siccapent (Fa. Merck) gefülltes Trockenrohr hält Luftfeuchtigkeit fern. 750 g Bortrichlorid werden an der Vakuumlinie mit Methanol/Trockeneis in einen Rundkolben kondensiert und im Ganzen zum Tetraphenylstannan gegeben. Nach dem Entfernen der Kühlung rührt man die Suspension etwa 1 Stunde lang bei Raumtemperatur unter Rückfluß. Dabei steigt die Innentemperatur langsam an, so daß die gegen Ende heftige Reaktion mehrmals durch Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung abgebremst werden muß. Nachdem eine dunkelbraune Lösung entstanden ist, wird noch 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wird zunächst an der Wasserstrahlpumpe überschüssiges BCl_3 und die Hauptmenge des SnCl_4 abdestilliert und in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen. Die abgesaugten Gase werden dabei zunächst durch Wasser geleitet, um Verstopfungen der Pumpe durch hydrolysierte Zinnverbindungen zu verhindern. Erst nachdem 410 g $\text{BCl}_3 + \text{SnCl}_4$ aufgefangen sind, fällt der Druck auf 25 mbar.

Bei 335-345 K (62-72 °C) und 25 mbar werden dann 910 g Rohprodukt überdestilliert, das noch durch Zinnverbindungen

verunreinigt ist. Nur wenig schwarzbrauner, schlammiger Rückstand bleibt im Sumpf. Die Feindestillation über eine 30 cm - Vigreux-Kolonne liefert beim gleichen Druck und 343 K 710 g (73% d. Th.) reines Phenyldichlorboran, das sich im Gegensatz zu zinnhaltigen Proben mit der Zeit nicht verfärbt. 190 g eines Vorlaufs, der zwischen 316 und 334 K (43-61°C) übergeht, enthalten weiteres Phenyldichlorboran. Durch vorsichtige Hydrolyse (Auftropfen auf zerstoßenes Eis) und mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser kann daraus Phenyldihydroxyboran hergestellt werden (Gl.(12)).



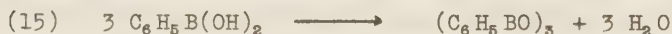
Phenyl-bis(dimethylamino)boran wurde aus Phenyldichlorboran und wasserfreiem Dimethylamin hergestellt²⁸⁾ (Gl. (13)).



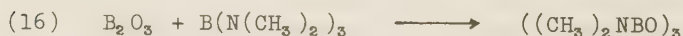
Tris(dimethylamino)boran wurde analog aus Bortrichlorid erhalten²⁹⁾ (Gl. (14)).



Triphenylboroxin wurde durch azeotrope Entwässerung von Phenyldihydroxyboran mit Toluol erhalten³⁰⁾ (Gl. (15)).



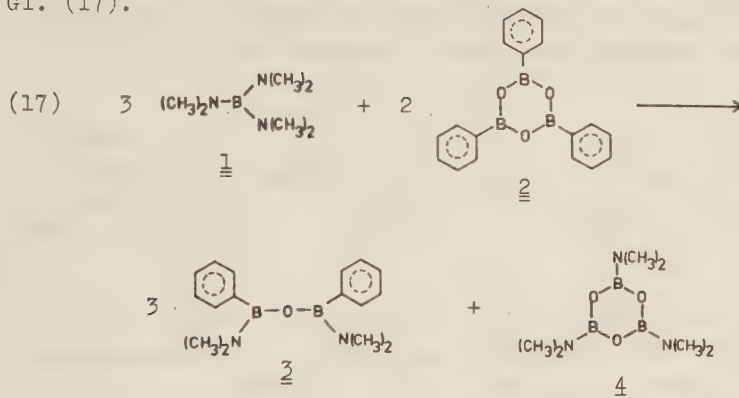
Tris(dimethylamino)boroxin wurde bisher durch eine Umsetzung nach Gl. (16) im Bombenrohr hergestellt³⁾. Zur Herstellung größerer Mengen wurde B_2O_3 (Fa. Merck, zur Silikatanalyse) mit der äquimolaren Menge Tris(dimethylamino)boran 6 Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Gegen Ende der Reaktionszeit steigt die Innentemperatur an, und eine vollständige Umsetzung wird erreicht (Gl.(16)).



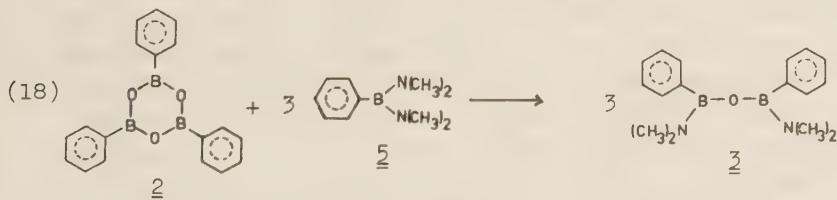
4. Synthese und Eigenschaften acyclischer Aminodiboroxane

4.1. 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3

Ausgehend von den im Abschnitt 2 dargelegten Überlegungen wurde versucht, das Diboroxan 3 durch eine Ligandenaustauschreaktion aus 1 und 2 herzustellen. Tatsächlich spaltet Tris(dimethylamino)boran Triphenylboroxin nach Gl. (17).



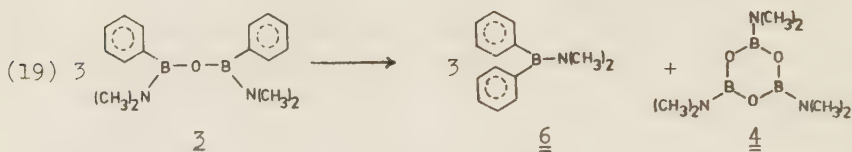
Beide Produkte 3 und 4 lassen sich nur schwer voneinander trennen. Deshalb ist die Reaktion (18), bei der nur das Diboroxan 3 entsteht, zu dessen Synthese besser geeignet.



Phenyl-bis(dimethylamino)boran 5 und Triphenylboroxin 2 ergeben nach 90 Minuten in siedendem Toluol fast quantitativ die gewünschte Verbindung. Die Destillation des Reaktionsgemischs führt zur partiellen Umkehr der Bildungsreaktion (18), wobei

5 zusammen mit 3 übergeht und Triphenylboroxin im Sumpf angereichert wird. Wenn man langsam genug destilliert, läßt sich 3 auf diese Weise wieder völlig in 5 und 2 spalten. Die Abtrennung und Reinigung des Diboroxans 3 gelingt deshalb nur durch Umlösen bei tiefen Temperaturen, wobei die Verbindung IR- und NMR-spektroskopisch rein erhalten wird.

Versucht man, das Diboroxan 3 aus Diphenyl-dimethylaminoboran 6 und Tris(dimethylamino)boroxin 4 zu gewinnen, lassen sich auch nach mehreren Tagen bei 480 K nur die Ausgangsverbindungen isolieren. Erhitzt man dagegen 3 auf 480 K, zerfällt es innerhalb von 4 Tagen umgekehrt nach Gl. (19).



Bis ungefähr 410 K kann 3 jedoch längere Zeit erhitzt werden, ohne daß deutliche Zersetzung eintritt. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Aminoborane in den Gl. (17) bis (19) wird zusammenfassend im Abschnitt 9. diskutiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 3 zeigt ein schmales Phenylsignal und ein Doublett für die Methylprotonen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man zwei nicht äquivalente Methylkohlenstoffe. Nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung ist die Verbindung in benzolischer Lösung monomer, und mit 29,4 ppm liegt das ^{11}B -NMR-Signal im Erwartungsbereich für dreibindiges Bor³¹⁾. Aus diesen Gründen kann aus den Methyldoubletts im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum auf behinderte Rotation um die BN-Bindung geschlossen werden, wie sie auch beim Phenyl-dimethylamino-methoxyboran $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ vorliegt³²⁾. Aus temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren wurde eine Koaleszenztemperatur von 339 K ermittelt (Abb. 2 und 3). Abb. 4 gibt ein Formelschema für die massenspektrometrische Fragmentierung von 3 wieder.

Abbildung 2:

Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3 in CCl_4 - 50 %ige Lösung; aufgenommen bei 60 MHz.

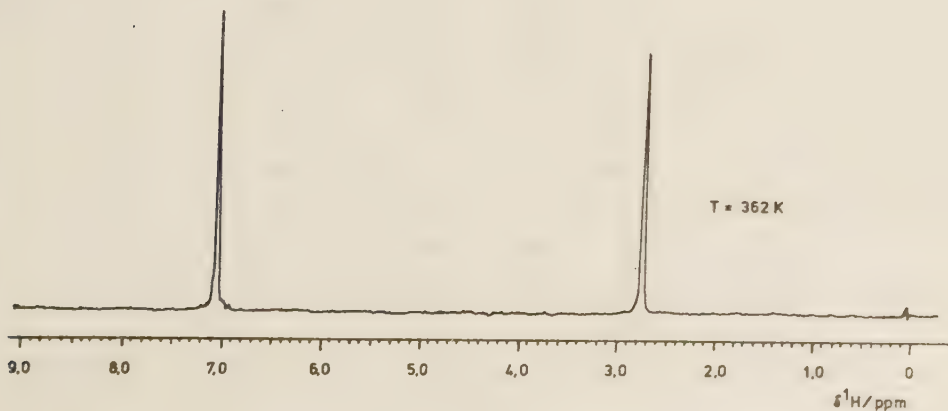
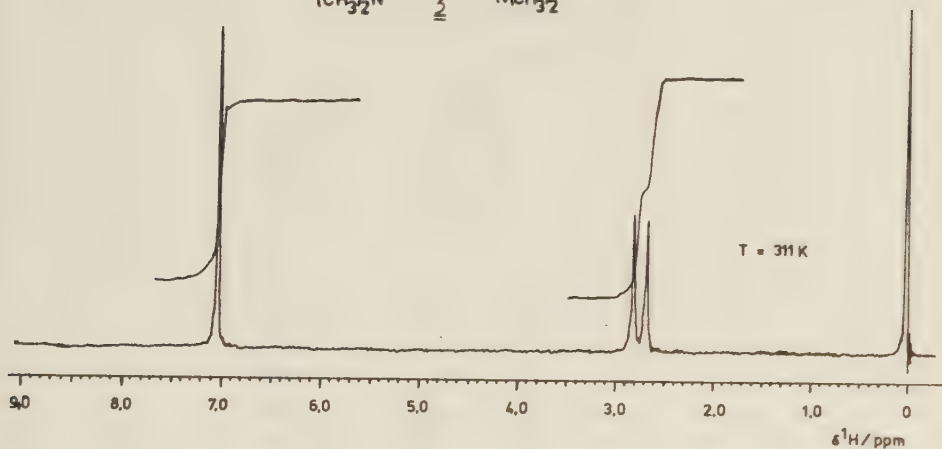
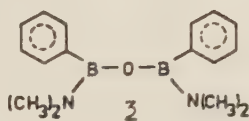


Abbildung 3:

Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3 50 %ig in CCl_4 .

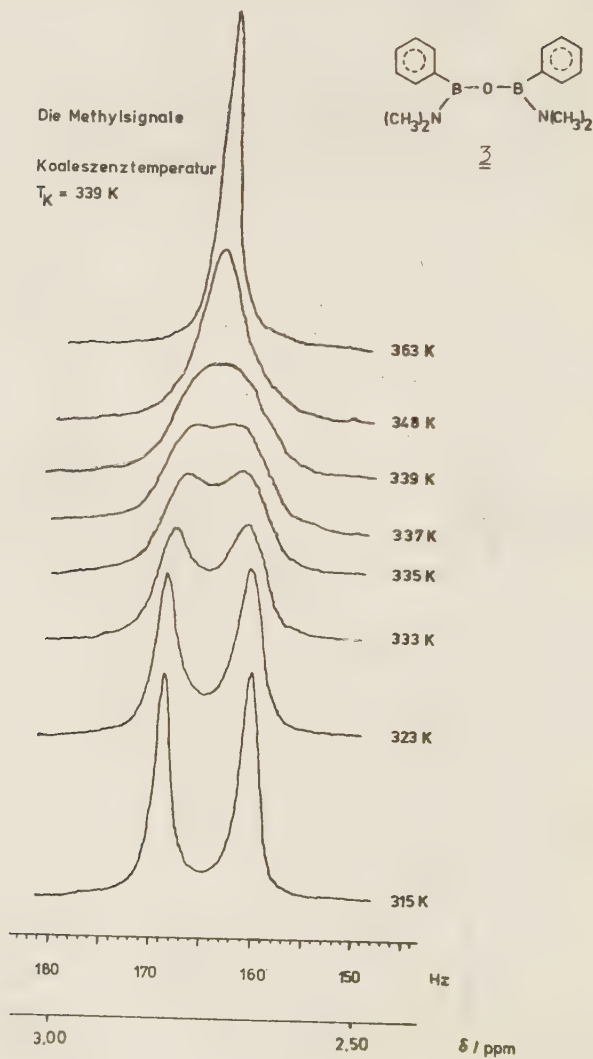
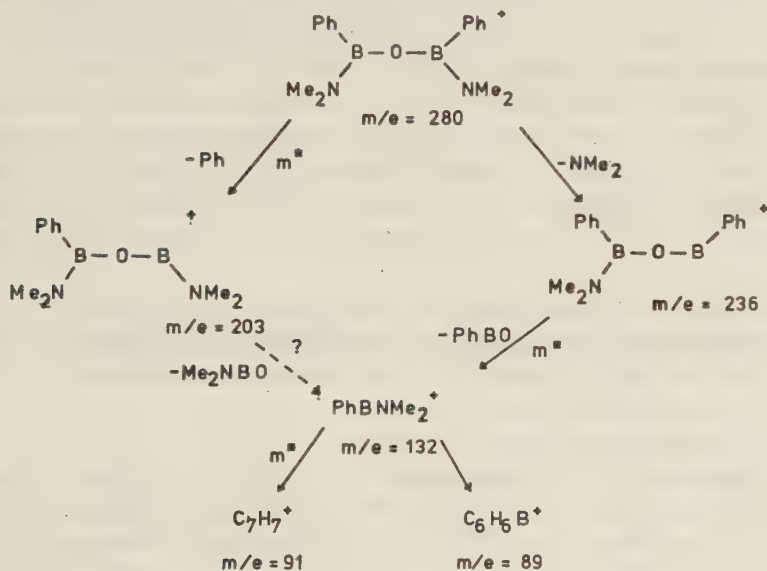


Abbildung 4:

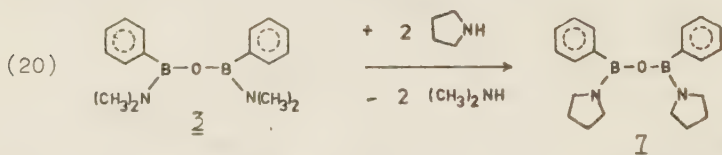
Formelschema für den massenspektroskopischen Zerfall von 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3. Die mit m^* gekennzeichneten Fragmentierungen sind durch metastabile Ionen gesichert (vgl. Abb. 5 S. 18).



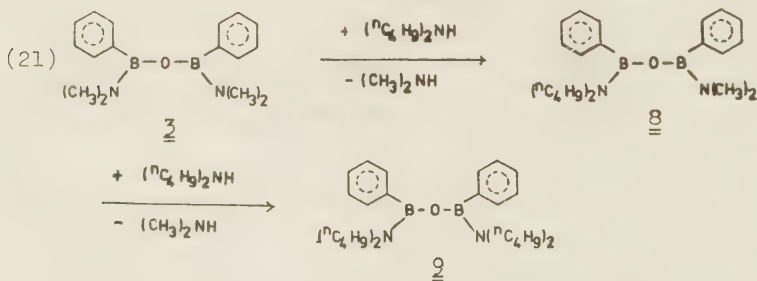
4.2. Die Umaminierung von Diboroxan 3 mit sekundären Aminen

Als erste der möglichen Umsetzungen von 3 wird die Umaminierung mit drei sekundären Aminen untersucht. Dazu wird das Diboroxan 3 nach der Gl. (18) in Substanz hergestellt und ohne vorherige Reinigung mit den Aminen erhitzt.

Gibt man zu 3 einen geringen "Überschuß" an Pyrrolidin, so entsteht schon bei gelindem Erwärmen innerhalb von 20 Minuten das kristalline 1,3-Di(1-pyrrolidinyl)-1,3-diphenyl-diboroxan 7 nach Gl. (20):



Di-n-butylamin dagegen setzt erst bei 420 K Dimethylamin frei, wobei zunächst nur eine Dimethylaminogruppe ersetzt wird. Erst bei 470 K gelingt es, den zweiten Di-n-butylaminorest einzuführen (Gl. (21)).



Das dabei als gelbes, nicht kristallisierbares "Öl" anfallende Produkt kann nicht durch Umlösen gereinigt werden. Durch Destillation im Hochvakuum läßt sich zwar überschüssiges Dibutylamin, nicht aber das halbsubstituierte 8 abtrennen. 8 und 9 gehen gemeinsam über, so daß die spektroskopischen Untersuchungen an dem hauptsächlich aus 9 bestehenden Ge-

misch vorgenommen werden mußten. Da bei den hohen Reaktionstemperaturen zusätzlich partielle Zersetzung stattgefunden haben kann, ist eine Interpretation der Spektren über die Existenz von 8 und 9 hinaus nur unter Vorbehalt möglich.

Mit N-Methylanilin schließlich wird aus dem Diboroxan 3 selbst bis 480 K kein Dimethylamin freigesetzt. Da sich 3 bei dieser Temperatur bereits nach Gl.(19) zersetzt, kann das entsprechende Substitutionsprodukt nicht durch Umaminierung hergestellt werden.

Der Verlauf der Umaminierung mit Pyrrolidin zeigt, daß Substitutionsreaktionen an 3 mit geeigneten Reaktanden bereits unter milden Bedingungen ablaufen können. Obwohl das rohe Diboroxan 3 eingesetzt wurde, entstand 7 mit guter Ausbeute. Deshalb wird bei allen weiteren Umsetzungen auf die zeitraubende Isolierung und Reinigung von 3 verzichtet.

4.3. Die Molekülspektren der 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diphenyldiboroxane

Das massenspektroskopische Fragmentierungsschema des Diboroxans 3 (Abb. 4) läßt sich auf die Verbindungen 7 und 9 und, soweit aus dem Mischspektrum mit 9 ersichtlich, auch auf 8 übertragen (Abb. 5 und 6). Zusätzlich beobachtet man in den Spektren von 8 und 9 bei $(M-C_3H_7)^+$ Ionen mit großer Intensität. Diese Fragmentierung ist für die n-Butylaminogruppe charakteristisch (vgl. S. 494 in ²⁰)).

Im ¹H-NMR-Spektrum von 8 + 9 überlagern sich zwei NCH₂-Tripletts und ein NCH₃-Doublett (Abb. 7). Wie bei 3 (Abschnitt 4.1) erkennt man daraus magnetisch nicht äquivalente NCH₂- und NCH₃-Gruppen in cis- und trans-Stellung zum Phenylrest, die durch die Rotationsbarriere um die BN-Bindung unterscheidbar werden. Analog läßt sich die Doublettaufspaltung der Pyrrolidinkohlenstoffe im ¹³C-NMR-Spektrum von 7 deuten. Sie ist mit $\Delta\delta=1,4$ und $1,3$ ppm für die α - und β -ständigen C-Atome fast gleich, aber schwä-

Abbildung 5:

Die Massenspektren der Diboroxane 3 und 7 mit der vorgeschlagenen Zuordnung charakteristischer Fragmente (vgl. Abb. 4 S. 15). NR_2 steht für den jeweiligen Dialkylaminorest, Ph für die Phenylgruppe (MS-Listen S. 25 und 27).

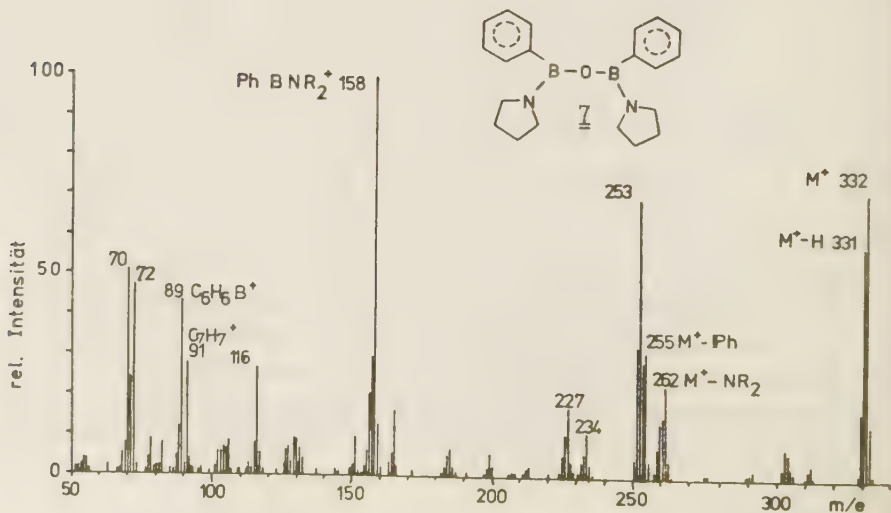
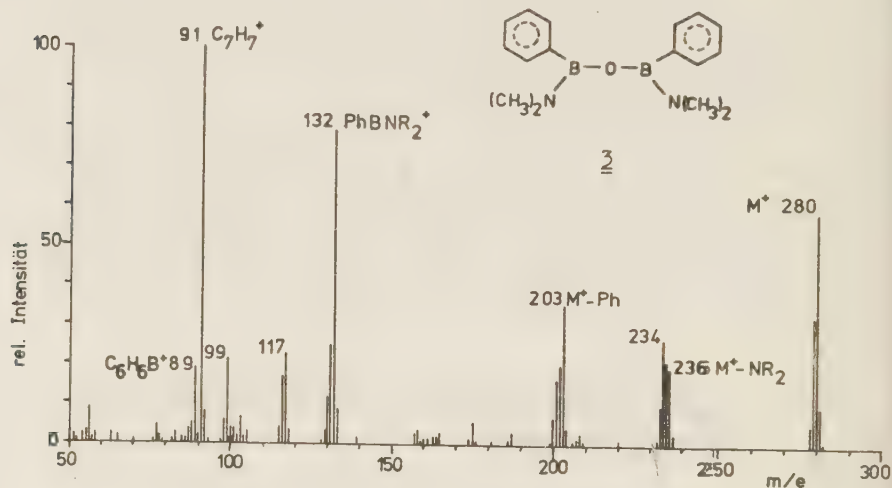
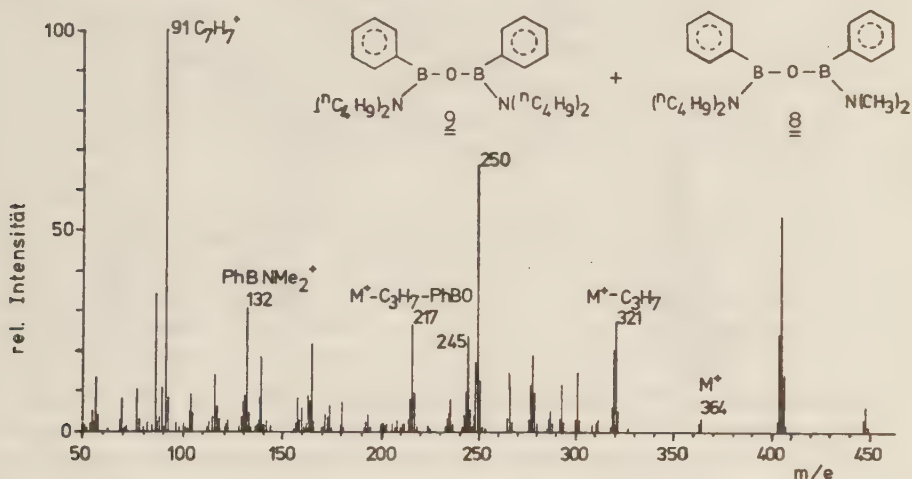


Abbildung 6:

Das Massenspektrum des durch die halbsubstituierte Verbindung 8 verunreinigten Diboroxans 9. Charakteristische Ionen von 8 sind versuchsweise zugeordnet. Ph steht für die Phenyl-, Me für die Methylgruppe.



Das Massenspektrum von 9 nach dem Abdampfen von 8 im Spektrometer. NR_2 steht für die Dibutylamino-, Ph für die Phenylgruppe (MS-Liste S. 29).

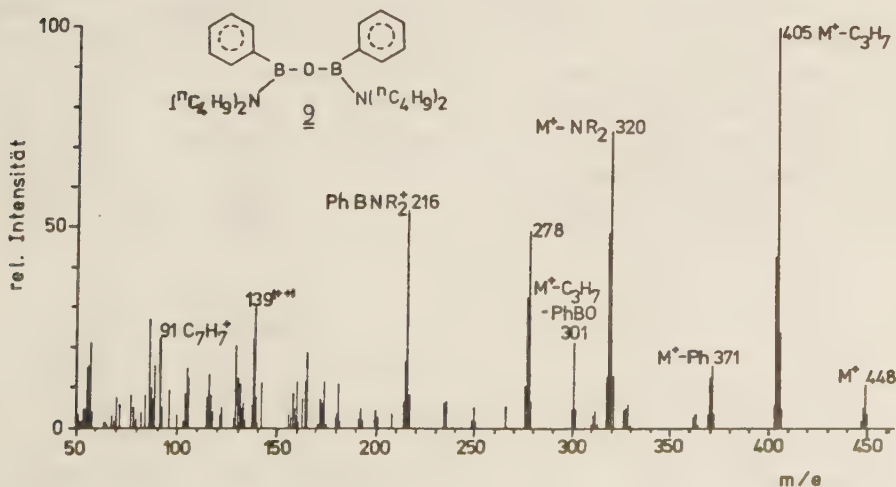
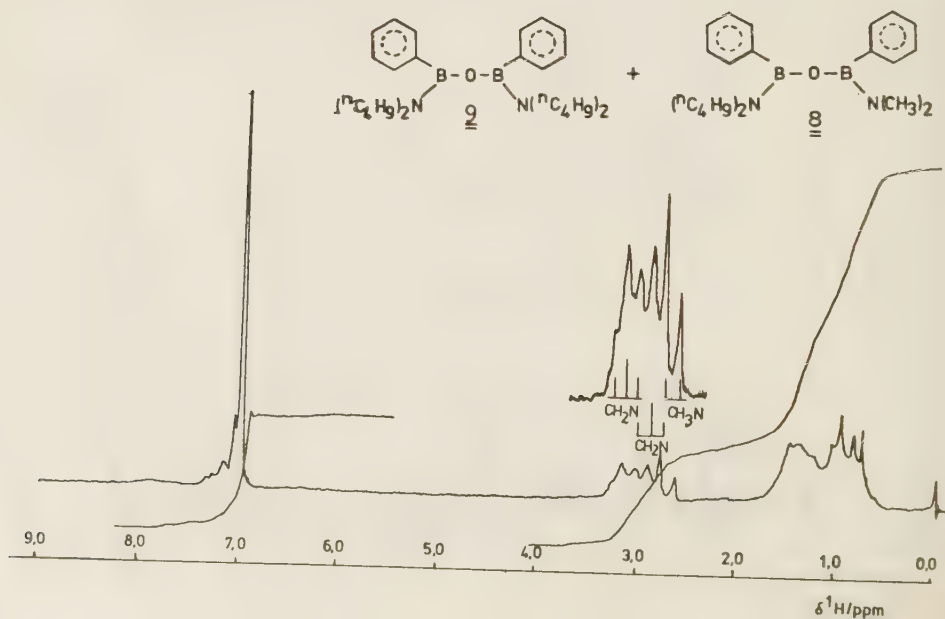
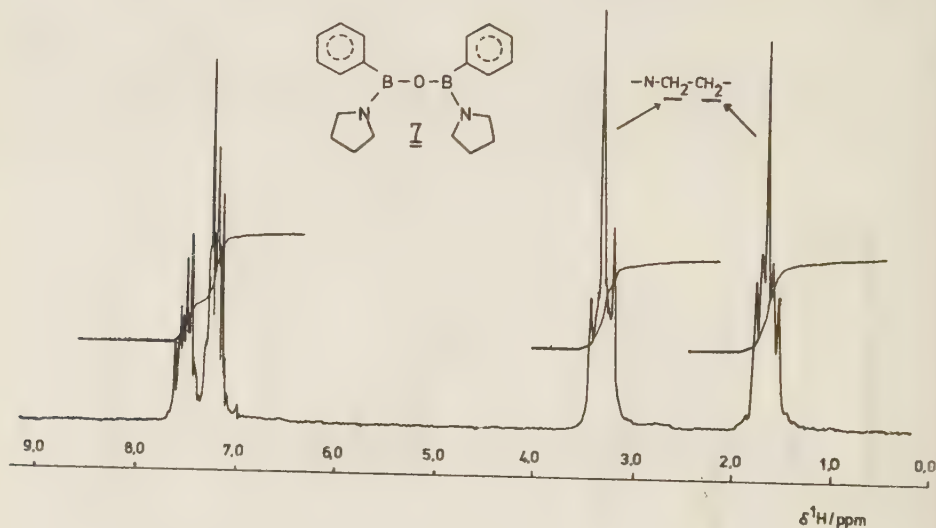


Abbildung 7:

Die ^1H -NMR-Spektren der Diboroxane 7 und (8 + 9) in CCl_4 (60 MHz) (NMR-Listen S. 28 und 29).



cher als bei den NCH_3 -Gruppen von 3 ($\Delta\delta = 2,4$ ppm - Abb. 8). Überraschenderweise findet man keine entsprechende Aufspaltung im Protonenresonanzspektrum von 7. Die Signalforn der $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen entspricht der des freien Pyrrolidins (bei Raumtemperatur keine HNCH-Kopplung). Weiterhin bilden die Phenylprotonen von 3 ein Singulett aus, während die von 7 zwei Multipletts im Flächenverhältnis 2 : 3 ergeben (Abb. 7); im ^{13}C -NMR Spektrum unterscheiden sich die Phenylsignale dieser beiden Verbindungen dagegen kaum. Eine Deutung des unterschiedlichen Verhaltens von 3 und 7 muß wegen mangelnden Vergleichsmaterials unterbleiben.

In allen IR-Spektren der Diboroxane 3, 7 und (8 + 9) (Abb. 9) findet man die stärkste Bande zwischen 1280 und 1300 cm^{-1} . Weil sie in Stärke und Lage der $\nu(\text{BO})$ -Bande im Triphenylboroxin ähnelt³³), sollte ihr überwiegend $\nu(\text{BO})$ -Charakter zukommen. Starke Banden des Diphenyl-dimethylaminoborans bei 1517 cm^{-1} und des Phenyl-bis(dimethylamino)borans wurden als $\nu(\text{BN})$ -Schwingungen gedeutet^{34,35}). Analog zu diesen Verbindungen zeigt auch das Diboroxan 3 bei 1506 cm^{-1} eine starke $\nu(\text{BN})$ -Bande. Bei den Verbindungen 7, und (8 + 9) tritt in diesem Bereich jedoch nur eine mittelstarke, scharfe Aromatenbande auf. Die $\nu(\text{BN})$ -Schwingungen erscheinen bei niedrigeren Wellenzahlen, lassen sich jedoch wegen Überlagerung mit (CH)-Deformationsschwingungen und Phenylbanden nicht mehr eindeutig festlegen. Zudem wird die $\nu(\text{BN})$ -Bande durch Kopplung mit (CH)-Deformationsschwingungen beeinflusst. Sie darf demnach nicht als charakteristisch für die Stärke der BN-Bindung angesehen werden³⁶). Aus der tiefrequenten Verschiebung bei 7 und (8 + 9) gegenüber 3 kann deshalb keine Abschwächung der BN-Bindung abgeleitet werden.

Abbildung 8:

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Diboroxane 3 und 7 in CDCl_3 (22,63 MHz - breitbandprotonenentkoppelt). Die Zuordnung der ortho- und metaständigen Phenylkohlenstoffe in $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ -Gruppen ist umstritten^{37,38}). Hier ist ³⁸⁾ zugrundegelegt.

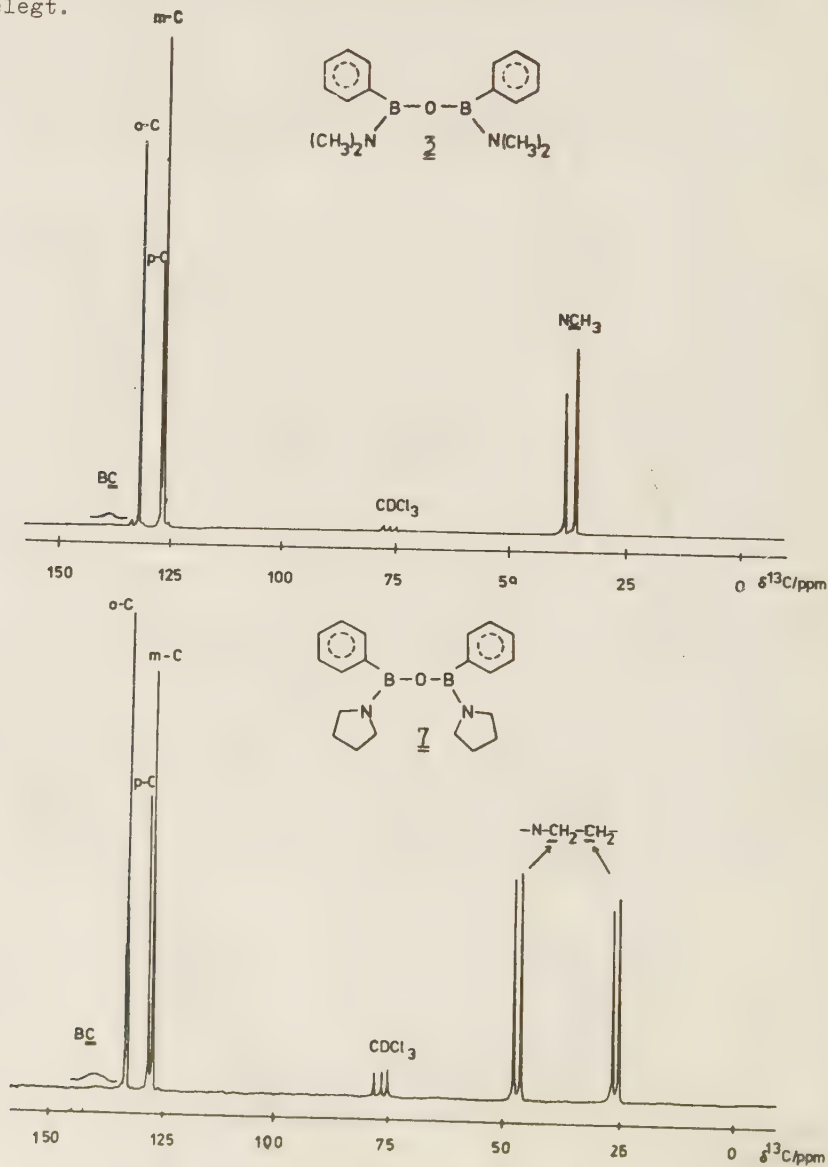
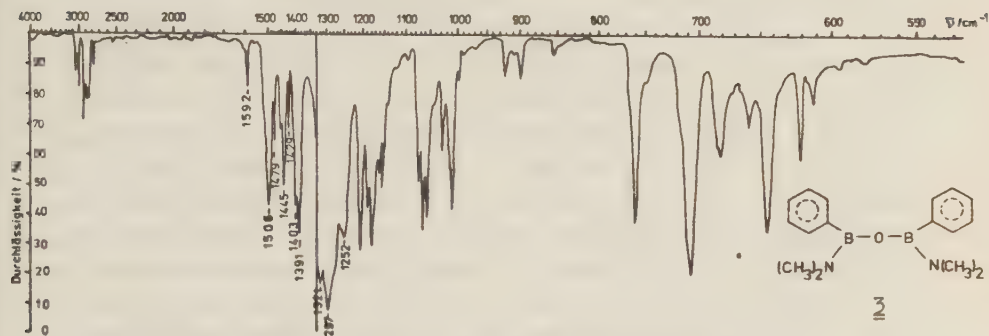
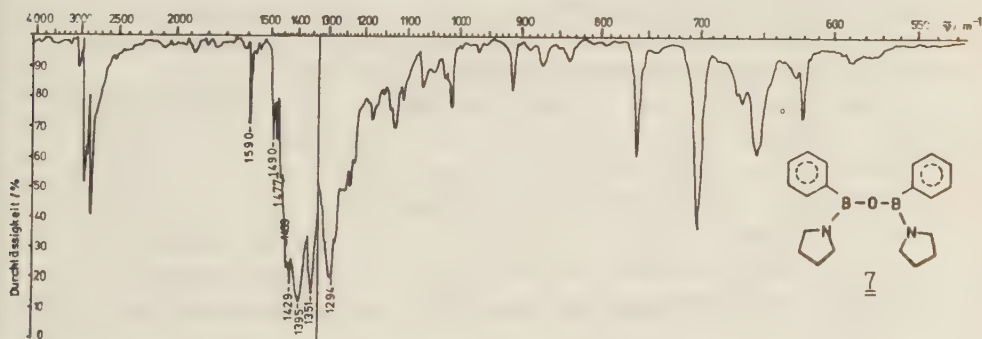


Abbildung 9:

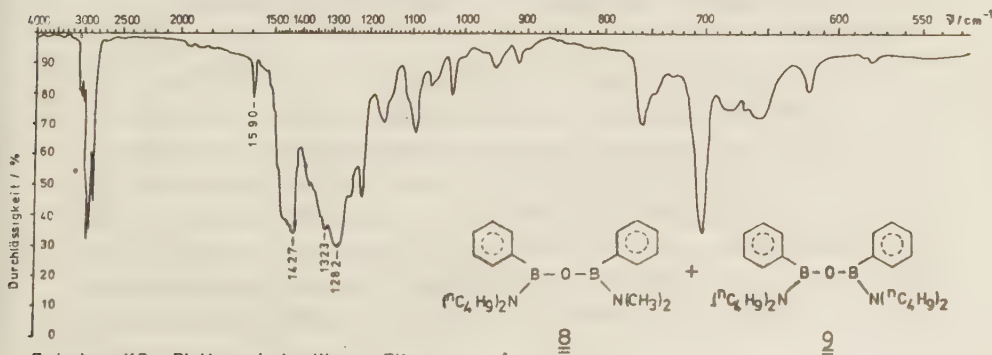
Die Infrarotspektren der 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diphenyldiboroxane 3, 7 und (8 + 9) (IR-Listen S. 25, 28 und 29).



Von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen)- sonst als Nujol-Verreibung



Von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen)- sonst als Nujol-Verreibung



Zwischen KBr-Platten als kapillärer Film

4.4. Experimenteller Teil zu den Abschnitten 4.1. bis 4.3.

Tris(dimethylamino)boran 1 und Triphenylboroxin 2 - Gl. (17)

14,8 g (0,103 mol) 1 und 13,8 g (0,044 mol) 2 werden in 20 ml Petroleumbenzin ($K_p = 50-75^\circ\text{C}$) zum Sieden erhitzt. Nach 90 Minuten ist eine klare Lösung entstanden. Zieht man das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab, bleibt eine bräunliche, ölige Flüssigkeit zurück, die im Eisbad fast völlig kristallisiert. Der größte Teil des Gemischs schmilzt aber wieder beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Der kristalline Anteil wird abgetrennt, in wenig Petroleumbenzin gelöst und auf 250 K abgekühlt. Dabei fällt eine farblose Substanz aus, die nach der Abtrennung und Vakuumtrocknung durch IR- und ^1H -NMR-Spektren als Diboroxan 3 identifiziert wird (5,7 g - 0,02 mol). Die vereinigten Mutterlaugen ergeben nach dem Abziehen des Lösungsmittels 21,8 g eines braunen Öls, in dem massenspektroskopisch neben überschüssigem Tris-(dimethylamino)boran 1 noch Tris(dimethylamino)boroxin 4 und weiteres Diboroxan 3 nachweisbar sind. Das ^1H -NMR-Spektrum des Öls zeigt drei Methylsignale bei 2,83, 2,67 bzw. 2,58 (3, 3 + 4, 1) und ein Phenylsignal bei 7,06 ppm (3), deren Flächen sich wie 1,6 : 5,0 : 3,6 : 2,6 verhalten. Unter Berücksichtigung des bereits abgetrennten 3 entspricht das Integrationsverhältnis ungefähr der Stöchiometrie von Gl. (17).

Phenyl-bis(dimethylamino)boran 5 und Triphenylboroxin 2 - Gl. (18)

20,8 g (0,067 mol) 2 werden mit 35,2 g (0,20 mol) 5 in 50 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Nach 90 Minuten beweist ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mehr als 90 %igen Umsatz von 2 und 5 nach Gl. (18). Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und setzt 40 ml Petroleumbenzin ($K_p 50-75^\circ\text{C}$) zu, so wachsen aus dieser Lösung bei 248 K grobe Nadeln, die man rasch abfrittet und nochmals dem gleichen Reinigungsvorgang unterwirft. Die farblosen Kristalle werden 24 Stunden

lang bei Raumtemperatur an der Ölpumpe getrocknet (17,2 g $\underline{3}$ - Fp = 320/321 K). Weitere 13,2 g $\underline{3}$ erhält man beim Aufarbeiten der Mutterlaugen (zusammen 54 % d. Th.).

$\underline{3}$ C ₁₆ H ₂₂ B ₂ N ₂ O	Ber.	68,63 % C	7,92 % H	10,00 % N
(280,0)	Gef.	68,91 % C	7,57 % H	9,38 % N

Mol-Masse: 270 (kryoskopisch in Benzol)

Massenspektrum: 70 eV, 290 K (Ionen mit mindestens 5 % relativer Intensität) (Abb. 5).

280 (59 % M⁺ von $\underline{3}$); 236, 235, 234, 233 (20 %, 21 %, 27 %, 10 % M⁺- N(CH₃)₂ überlagert durch zusätzliche H-Abspaltung); 203 (36 % M⁺- C₆H₅); 201 (17 %); 200 (7 %); 175 (6 %), 132 (79 % C₆H₅BN(CH₃)₂⁺); 130 (13 %); 117 (23 %); 116 (17 %); 99 (22 %); 98 (6 %); 91 (100 % C₇H₇⁺); 89 (19 % C₆H₆B⁺); 56 (9 %). M⁺⁺ tritt mit 3 % rel. Intensität auf. Metastabile Ionen erscheinen bei m/e = 147,2 (280⁺ → 203⁺), 73,8 (236⁺ → 132⁺) und 62,7 (132⁺ → 99⁺).

NMR-Spektren bei 298 K in CDCl₃ bzw. CCl₄ (Abb. 2 und 8):

$\delta^{13}\text{C/ppm}$ 132,4, 127,6, 127,0 (C₆H₅); 38,7, 36,3 (CH₃)

Integration Ber. 4 : 2 : 4 : 2 : 2 Gef. 19 : 11 : 21 : 9 : 9

$\delta^1\text{H/ppm}$ 7,05 (Hwb = 3 Hz) (C₆H₅); 2,80, 2,67 (CH₃)

Integration Ber. 10 : 6 : 6 Gef. 4,6 : 2,6 : 2,7

Die borgebundenen C-Atome deuten sich im ¹³C-NMR-Spektrum als breites schwaches Signal an³⁷⁾. Der Zuordnung der restlichen Phenylkohlenstoffe (Abb. 8) liegt³⁸⁾ zugrunde. Durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren wird für das Methyldoublett eine Koaleszenztemperatur von 339 K gefunden (Abb. 3). In der ¹¹B-Kernresonanz beträgt die Chemische Verschiebung 29,4 ppm (42 % ig in CH₂Cl₂ - Hwb = 290 Hz).

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchlor)äthylen-Verreibung - 3050 w, 3000 w, 2920 m, 2875 w, 2855 w, 2780 w, 1592 w, 1506 s, 1479 m, 1457 m, 1445 s, 1429 m, 1403 s, 1391 s, 1321 s, 1297 vs, br, 1252 s, br, 1208 s, 1189 m, 1179 s, 1163 m, 1155 m, 1096 w, 1075 m, 1066 s, 1058 s, 1029 m, 1014 m, sh, 1010 s, 997w, 923 w, 900 w, 869 w, 761 s, 708 s, 682 m, 659 m, 645 s, 621 m, 612 w ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) (Abb. 9).

Das Destillationsverhalten von 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan $\underline{3}$

Versucht man, $\underline{3}$ bei 20 bis 30 mbar über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne zu destillieren, schwankt die am Innenthermometer abgelesene Siedetemperatur zwischen 340 und 390 K. Sie ist abhängig von der Badtemperatur (410 bis 440 K) und damit auch von der Destillationsgeschwindigkeit. Bei einer Innentemperatur von 350 bis 380 K geht fast reines Phenyl-bis(dimethylamino)boran $\underline{5}$ über, und nach einiger Zeit kristallisiert Triphenylboroxin $\underline{2}$ im Sumpf aus. Fraktionen bei höherer Innentemperatur enthalten zusätzlich erhebliche Mengen des Diboroxans $\underline{3}$.

Um schonendere Destillationsbedingungen zu erhalten, wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe verwendet, die zu Beginn des Versuchs 10^{-4} mbar erreichte. Bei einer Badtemperatur von 350 bis 360 K steigt der Druck auf $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar an, und Phenyl-bis(dimethylamino)boran destilliert langsam über.

Verwendet man einen Säbelkolben und erhitzt das Bad rasch auf 410 bis 415 K, so geht bei 0,15 bis 0,2 mbar und einer Innentemperatur von 375 K eine Flüssigkeit über, die im Säbel zum größten Teil erstarrt. Es handelt sich dabei um $\underline{3}$, das durch $\underline{5}$ verunreinigt ist. Durch rasche Destillation über kurze Wege läßt sich die destillative Aufspaltung von $\underline{3}$ unter Umkehrung der Bildungsreaktion (18) zwar zurückdrängen aber nicht ganz verhindern. Die Destillation ist daher als Reinigungsmethode für $\underline{3}$ ungeeignet.

Die thermische Zersetzung von $\underline{3}$ nach Gl. (19)

Aus 70,4 g (0,40 mol) Phenyl-bis(dimethylamino)boran $\underline{5}$ und 41,6 g (0,133 mol) Triphenylboroxin $\underline{2}$ stellt man durch zweistündiges Erhitzen auf 390 K das Diboroxan $\underline{3}$ her. Danach wird die Temperatur auf 470 K erhöht. Eine Kontrolle des Reaktionsablaufs durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt, daß die Substanz nach 3 Stunden zu 10 %, nach 18 und 24 Stunden zu 77 bzw. 87 % und nach 40 Stunden praktisch vollständig nach Gl. (19) zerfallen ist. Durch fraktionierte Destillation bei 10^{-4} mbar

erhält man bei Badtemperaturen um 330 K 27,7 g Tris(dimethylamino)boroxin 4 und um 370 K 76,2 g Diphenyl-dimethylaminoboran 6, deren IR-Spektren mit den Literaturangaben^{34,36} übereinstimmen.

Die gleichen Substanzen entstehen nach den Gl. (17) und (19), wenn man Triphenylboroxin 2 und Tris(dimethylamino)boran 1 im Molverhältnis 2 : 3 zwei Stunden lang auf 400 K und dann vier Tage lang auf 480 K erhitzt.

Die Umaminierung von 3 mit Pyrrolidin zu Diboroxan 7 - Gl. (20)

10,4 g (0,033 mol) Triphenylboroxin 2 und 17,6 g (0,1 mol) Phenyl-bis(dimethylamino)boran 5 werden 90 Minuten lang auf 400 K erhitzt. Zu dem dabei nach Gl. (18) entstandenen 3 gibt man bei Raumtemperatur 25,0 g (0,35 mol) Pyrrolidin (durch Kochen über Na-Draht getrocknet und frisch destilliert eingesetzt) und erwärmt langsam unter Rühren zum Sieden. Nach 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Beim Abkühlen fällt 7 kristallin aus. Nach dem Abfritten, Waschen mit 10 ml Pyrrolidin und dreitägigem Trocknen an der Ölpumpe bei Raumtemperatur erhält man 31,2 g (0,64 mol - 64 % d. Th.) des Diboroxans 7 (Fp = 364/366 K).

7 C₂₀H₂₆B₂N₂O Ber. 72,34 % C 7,89 % H 8,44 % N
(332,1) Gef. 70,50 % C 8,19 % H 8,35 % N

Massenspektrum: 70 eV, 290 K (Ionen mit mindestens 5 % relativer Intensität) (Abb. 5).

333, 332, 331, 330 (14 %, 72 %, 58 %, 17 % M⁺ von 7 überlagert durch M⁺ - H); 304 (7 %); 303 (8 %); 263, 262, 261, 260, 259 (5 %, 23 %, 16 %, 14 %, 8 % M⁺ - N(CH₂)₄ überlagert durch zusätzliche H-Abspaltung); 256, 255, 254, 253, 252, 251 (5 %, 32 %, 29 %, 70 %, 33 %, 5 % M⁺ - C₆H₅ überlagert durch zusätzliche H-Abspaltung); 234 (12 %); 233 (6 %); 228 (5 %); 227 (18 %); 226 (10 %); 225 (6 %); 199 (6 %); 185 (7 %); 184 (6 %); 165,5 (17 %); 165 (5 %); 158 (100 % C₆H₅BN(CH₂)₄⁺); 156 (21 %); 155 (7 %); 151 (10 %); 130 (9 %); 129 (10 %); 127 (7 %); 117 (6 %); 116 (27 %); 115 (8 %); 106 (8 %); 105 (7 %); 104 (7 %); 103 (6 %); 102 (6%); 91

(28 % $C_7H_7^+$); 89 (43 % $C_6H_5B^+$); 87 (5 %); 82 (8 %); 78 (9 %); 77 (5 %); 72 (78 %); 71 (24 %); 70 (51 %); 69 (8 %); 68 (5 %). Doppelt geladene Ionen bei $m/e = 166$, 166,5 und 165 entsprechen M^{++} und $(M-H)^{++}$ und bei 131 $(M - C_6H_5)^{++}$.

NMR-Spektren bei 300 K in $CDCl_3$ bzw. CCl_4 (Abb. 7 und 8):

$\delta^{13}C/ppm$ 133,0, 128,1, 127,2 (C_6H_5); 47,8, 46,4 ($\alpha-CH_2$);
26,8, 25,5 ($\beta-CH_2$) (Abb. 8)

δ^1H/ppm 7,5 (m), 7,3 (m) (C_6H_5); 3,3 (t) ($\alpha-CH_2$); 1,7 (m) ($\beta-CH_2$) (Abb. 7)

Integration Ber. (4 + 6) : 8 : 8 Gef. (2,6 + 4,1) : 5,2 : 5,4

Die borgebundenen C-Atome deuten sich im ^{13}C -NMR-Spektrum als breites, schwaches Signal bei 138,6 ppm an. Eine Aufspaltung des $\alpha-CH_2$ -Tripletts wird im 1H -NMR-Spektrum zwischen 320 und 240 K nicht beobachtet. In der ^{11}B -Kernresonanz beträgt die chemische Verschiebung 28,5 ppm (35 %ig in CH_2Cl_2 - Hwb = 360 Hz).

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchlor)äthylen-Verreibung - 3030 w, 3000 w, 2930 m, 2900 m, 2850 m, 1590 m, 1490 m, 1477 m, 1462 m, sh, 1439 s, 1429 vs, 1395 vs, 1374 m, 1351 s, 1325 m, sh, 1312 m, sh, 1300 vs, 1294 vs, 1279 s, 1264 m, 1252 m, 1236 m, 1229 m, sh, 1179 w, 1168 w, sh, 1152 w, 1139 w, 1129 m, 1109 w, 1068 w, 1044 w, 1028 w, 1013 m, 997 w, 967 w, 915 m, 872 w, 844 w, 762 m, 703 s, 671 w, 667 w, 654 m, 626 w, 622 m ($\bar{\nu}/cm^{-1}$) (Abb. 9).

Die Umaminierung von 3 mit Di-n-butylamin zu 8 und 9 - Gl. (21)

7,3 g (0,023 mol) Triphenylboroxin 2 und 12,7 g (0,07 mol) Phenyl-bis(dimethylamino)boran 5 werden 90 Minuten lang auf 400 K erhitzt. Zu dem entstandenen Diboroxan 3 gibt man 20,9 g (0,16 mol) Di-n-butylamin (über Na-Draht gekocht und frisch destilliert eingesetzt). Innerhalb von 8 Stunden entstehen bei 420 K 0,061 mol Dimethylamin. Dann erhitzt man 4 Stunden lang auf 470 K, wobei weitere 0,052 mol Dimethylamin aufgefangen werden. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum entgast und bei 10^{-4} mbar destilliert. 20,3 g eines gelblichen Öls werden als mittlere Fraktion bei einer Badtemperatur von 400 K erhalten. Es ergibt folgende Daten:

9 $C_{28}H_{46}B_2N_2O$ Ber. 75,02 % C 10,34 % H 6,25 % N
(448,3) Gef. 74,56 % C 10,14 % H 6,88 % N

Massenspektrum: Durch mehrere aufeinanderfolgende Aufnahmen bei 70 eV und gleichzeitiges, langsames Erwärmen des Tiegels auf 320 K läßt sich das halbsubstituierte Produkt 8 neben 9 nachweisen. Die letzten Aufnahmen ergaben das reine Spektrum des Diboroxans 9 (Abb. 6).

448 (10 % M^+ von 9); 405 (100 % M^+ - C_3H_7); 371, 370 (15 %, 12 % M^+ - C_6H_5 überlagert durch H-Abspaltung); 329 (5 %); 320 (74 % M^+ - $N(C_4H_9)_2$); 301 (21 % M^+ - C_3H_7 - C_6H_5BO); 279, 278, 277, 276 (6 %, 49 %, 32 %, 10 %); 266 (5 %); 250 (5 %); 235 (7 %); 234 (6 %); 216 (55 % $C_6H_5BN(C_4H_9)_2^+$); 200 (5 %); 193 (5 %); 181 (11 % ($M - 2 C_3H_7$) $^{++}$); 174 (7 %); 172 (5 %); 165 (20 %); 164 (11 %); 163 (7 %); 160 (12 %); 159 (5 %); 158 (9 %); 142 (12 %); 139,5, 139, 138,5, 138 (8 %, 31 %, 22 %, 6%); 133 (7 %); 132 (5 %); 131 (10 %); 130 (13 %); 129 (20 %); 122 (5 %); 117 (8 %); 116 (15 %); 115 (8 %); 104 (15 %); 103 (9 %); 96 (70 %); 92 (5 %); 91 (22 % $C_7H_7^+$); 89 (15 % $C_6H_5B^+$); 87 (10 %); 86 (27 %); 84 (8 %); 78 (5 %); 77 (8 %); 72 (6 %); 70 (8 %); 57 (21 %); 56 (15 %); 55 (15 %); 54 (5 %). Metastabile Ionen erscheinen bei $m/e = 336,3$ ($448^+ \rightarrow 405^+$), $224,2$ ($405^+ \rightarrow 301^+$), $241,2$ ($320^+ \rightarrow 278^+$) und $146,1$ ($320^+ \rightarrow 216^+$).

In den ersten Aufnahmen kann man durch den Vergleich mit dem Spektrum der Verbindung 9 folgende Ionen des halbsubstituierten Diboroxans 8 erkennen: 364 (M^+ von 8); 321 (M^+ - C_3H_7); 293; 287 (M^+ - C_6H_5); 286; 267; 250 (stärkstes Ion ?); 245; 217 (M^+ - C_3H_7 - C_6H_5BO); 165; 132 ($C_6H_5BN(CH_3)_2^+$); 91 ($C_7H_7^+$ stark) (Abb. 6).

1H -NMR-Spektrum bei 300 K in $CDCl_3$ (Abb. 7):

δ^1H/ppm 7,05 (s) (C_6H_5); 3,17 (t), 2,90 (t) mit $J_{HCCH} = 7$ Hz (NCH_2); 2,77, 2,62 (NCH_3); 1,4 (m), 0,9 (m) (C_3H_7)

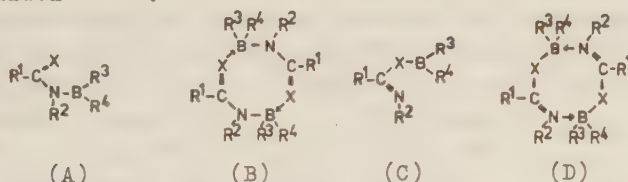
Integration: C_6H_5 - : (NCH_2 - + NCH_3 -) : C_3H_7 -Protonen
4,5 : 4,0 : 11,2.

IR-Spektrum: Kapillar zwischen KBr-Platten; das Spektrum ist schlecht aufgelöst - 3070 w, 3050 w, 3010 w, 2960 vs, 2930 s, 2865 s, 1590 w, 1484 m, sh, 1464 s, sh, 1451 s, sh, 1427 vs, br, 1371 s, 1362 sh, 1337 sh, 1323 s, 1282 vs, br, 1250 s,

1220 s, 1163 m, 1111 sh, 1093 m, 1060 w, 1024 m, 998 w,
948 w, 912 w, 898 w, 760 m, 752 w, 756 s, 676 w, br, 656
w, br, 620 w, 579 w ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$). (Abb. 9).

5. Borylierte Amide und Harnstoffe - Synthesemöglichkeiten ausgehend von 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3

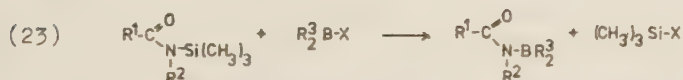
Bei der Monoborylierung von Amiden und Thioamiden entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 bis R^4 monomere oder dimere Molekülstrukturen (A) und (B). Daneben wurden bei bestimmten Substituenten auch borotrope Isomere (C) oder (D) gefunden³⁹⁻⁴¹.



Zur Synthese solcher Verbindungen kann in einigen Fällen die Dimethylaminabspaltung aus Dimethylaminoboranen und Amiden genutzt werden (Gl. (22))⁴⁰.



Glatter verläuft aber die Trimethylhalogensilanabspaltung aus trimethylsilylierten Amiden und Halogenboranen (Gl. (23))⁴¹.

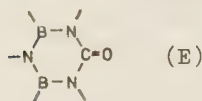


Monoborylierte Harnstoffe und Thioharnstoffe wurden bislang meist durch Aminoborylierung von Isocyanaten und Isothiocyanaten nach Gl. (24) hergestellt⁴²⁻⁴⁵.

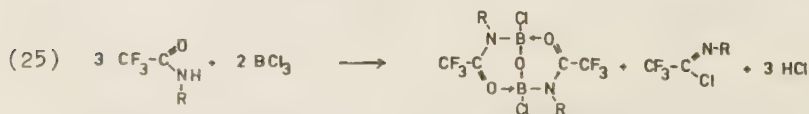


Die Aminoborierung von Phenylisocyanat und -isothiocyanat mit 1,3,2-Diazaborolidinen und 1,3,2-Diazaborinanen wurde beispielsweise zur Synthese mittelgroßer Borheterocyclen genutzt⁴⁶⁻⁴⁹). Die Produkte sind wegen ihrer glasigen, amorphen Beschaffenheit und ihrer Hydrolyseempfindlichkeit schwer zu handhaben. Außerdem zersetzen sie sich beim Erhitzen, was auf die Labilität der mittelgroßen, heterocyclischen Molekülstruktur hinweist.

Stabilere sechsgliedrige Heterocyclen könnten bei der Bisborylierung von Harnstoffen und Thioharnstoffen mit dem Diboroxan 3 entstehen. Eine Stütze für diese Vermutung ist die Existenz von Verbindungen mit der Molekülstruktur (E), von denen in einer Patentschrift⁵⁰) allerdings nur die Bildung aus Borazinen und Harnstoffen beschrieben ist.



Durch die Umsetzung mit Isocyanaten nach dem Schema (24) sollten aus dem Diboroxan 3 aber auch BOB-Verbindungen mit zwei Harnstoffsubstituenten zugänglich sein. Entsprechende Amidoverbindungen könnten durch Substitutionsreaktionen entstehen. Gl. (25) gibt den einzigen bisher bekannten Syntheseweg zu ähnlichen 1,3-Diamido-diboroxanen an. Den Produkten werden bicyclische Molekülstrukturen mit intramolekularer koordinativer Absättigung der Boratome zugeschrieben¹⁶).



6. Die Bisborylierung von Harnstoffen und Thioharnstoffen mit Aminodiboroxanen

6.1. Sym. Dimethylharnstoff bzw. -thioharnstoff und 1,3-Bis-(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan $\underline{\underline{3}}$

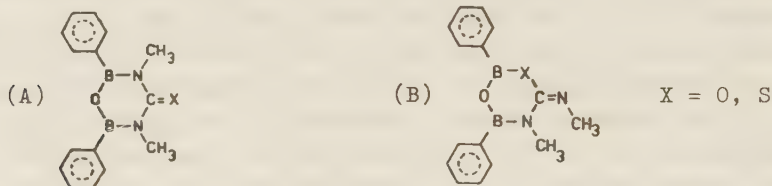
6.1.1. Der Reaktionsverlauf

Aus einer toluolischen Lösung von Diboroxan $\underline{\underline{3}}$ (vgl. S. 62) entsteht mit einer äquimolaren Menge sym. Dimethylharnstoffs bei Raumtemperatur rasch ein dicker Kristallbrei, der sich im weiteren Reaktionsverlauf unter Gasentwicklung ($((\text{CH}_3)_2\text{NH})$) auflöst. Durch Erwärmen läßt sich die Reaktion beschleunigen und weiterführen. Bei 340 K fällt dann innerhalb weniger Minuten erneut eine feinkristalline Substanz $\underline{\underline{10}}$ aus, die abgetrennt und charakterisiert werden kann (vgl. dazu 6.1.3.). Pro mol Diboroxan $\underline{\underline{3}}$ entsteht unter diesen Bedingungen etwa 1 mol Dimethylamin. Erhitzt man das Reaktionsgemisch zum Sieden, ohne $\underline{\underline{10}}$ vorher abzutrennen, geht dieser Niederschlag unter weiterer Dimethylaminentwicklung wieder in Lösung. Nach dem Abziehen des Toluols bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim vorsichtigen Aufheizen im Hochvakuum noch restliches Amin abgibt. Die anschließende Destillation ergibt eine ölige Flüssigkeit, die langsam zu einer farblosen, kristallinen Substanz $\underline{\underline{11}}$ erstarrt.

Setzt man sym. Dimethylthioharnstoff mit dem Diboroxan $\underline{\underline{3}}$ in Toluol um, entsteht erst beim Kochen unter Rückfluß Dimethylamin, allerdings nur 0,8 mol pro mol $\underline{\underline{3}}$. Dabei trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei flüssige Phasen, von denen eine beim Abkühlen erstarrt. Aus diesem kristallinen Zwischenprodukt $\underline{\underline{12}}$ (vgl. dazu 6.1.3.) kann man im Hochvakuum bei 390 K weiteres Amin entfernen, wobei eine fast farblose Festsubstanz zurückbleibt. Durch Sublimation erhält man daraus die farblose, kristalline Verbindung $\underline{\underline{13}}$.

6.1.2. Die Molekülstrukturen der Endprodukte 11 und 13

Die ^{11}B -NMR-Signale der Endprodukte 11 und 13 liegen mit 32 bis 33 ppm im Erwartungsbereich für dreibindiges Bor⁵¹). Da sich das IR-Spektrum einer Lösung von 11 in CH_2Cl_2 nur durch die bessere Auflösung von dem der Nujol-Vereibung unterscheidet, kann man auch für den kristallinen Zustand auf dreibindiges Bor schließen. Die Massenspektren (Abb. 10) und Elementaranalysen entsprechen den cyclischen Molekülstrukturen



(A) und (B), von denen die aus Isoharnstoff bzw. Isothioharnstoff abgeleitete Struktur (B) aufgrund der ^1H -NMR-Spektren (Abb. 11) ausscheidet. In Übereinstimmung mit (A) findet man für 11 und 13 jeweils nur ein scharfes Methylsingulett. Schnelle Austauschvorgänge könnten zwar die magnetische Äquivalenz der Methylgruppen von (B) vortäuschen. Dagegen sprechen aber die IR-Spektren (Abb. 12), weil dort neben der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von 11 und Phenylbanden (vgl. 6.4.2.) zwischen 1700 und 1500 cm^{-1} keine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande beobachtet wird (vgl. Tab. 2 S. 60). Die Existenz von (B) selbst nur im Gleichgewicht mit (A) kann deshalb innerhalb der Nachweisgrenze ausgeschlossen werden.

6.1.3. Die Molekülstrukturen der Zwischenprodukte 10 und 12

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 10 (Abb. 13) geht hervor, daß darin Phenyl- und Methylprotonen im Verhältnis $10 : 12$ enthalten sind. Damit sind die Molekülstrukturen (A) bis (D) (S. 38) und deren borotrope Isomere (vgl. S. 31) zu diskutieren. (A) scheidet wegen der nur mit (B), (C) oder (D) übereinstimmenden Elementaranalyse (vgl. Experimenteller Teil - Abschnitt 6.5.) und des weiteren Reaktionsverlaufs aus. Für die isomeren Strukturen (B) - (D) sollte man im ^1H -NMR-Spektrum mindestens drei verschiedene Methylsignale finden. Die HNCH-Kopplung

Abbildung 10:

Die Massenspektren von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxa-
diaz-2,6-diborinan-4-on 11 und -thion 13 (MS-Listen S. 63 u. 65)

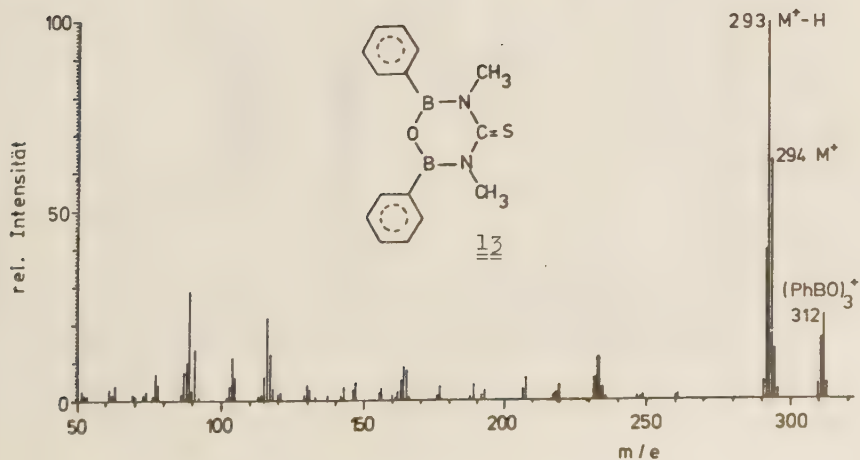
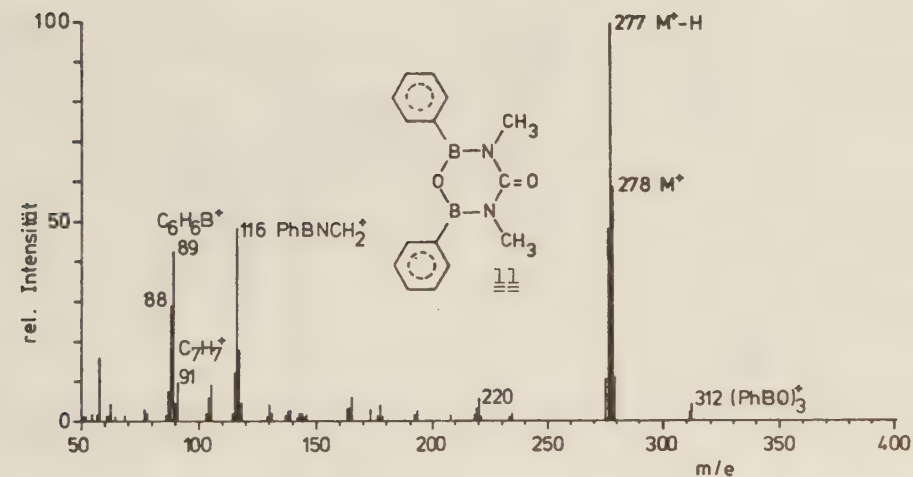


Abbildung 11: Die ^1H -NMR-Spektren von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazabenzodiborinan-4-on 11 und -thion 13 in CDCl_3 (NMR-Listen S. 64 und 65).

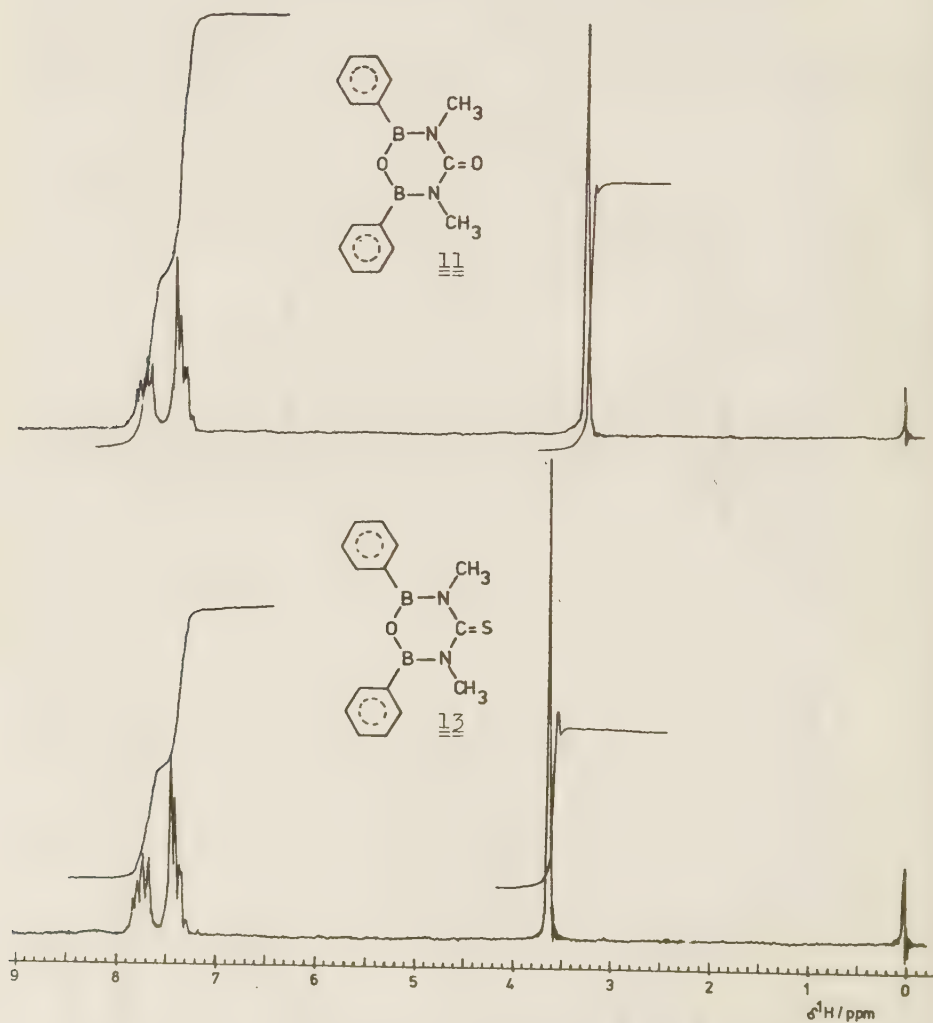
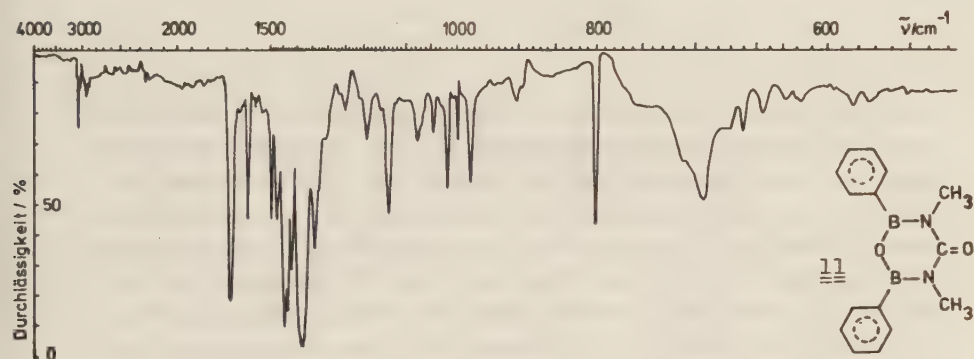
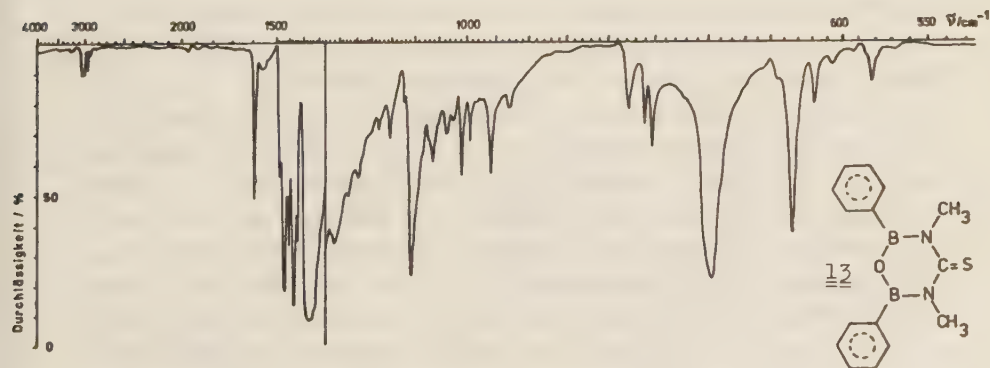


Abbildung 12:

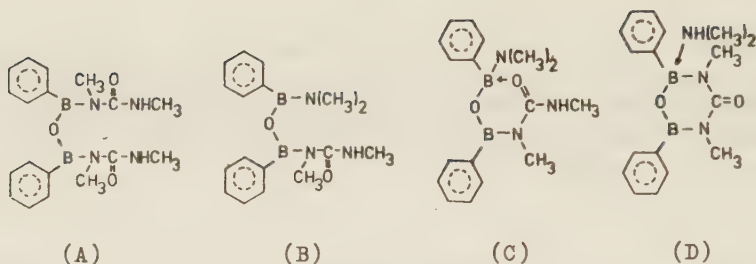
Die IR-Spektren von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiaza-2,6-diborinan-4-on 11 und -thion 13 (Zuordnung in Tab. 2 S. 60) (IR-Listen S. 64 und 65).



Kompensierte Aufnahme von 11 - gelöst in CH_2Cl_2



Von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluoräthylen)- sonst als Nujol-Verreibung



oder behinderte Rotation an BN- oder amidischen CN-Bindungen könnten zu weiteren Aufspaltungen führen. Tatsächlich treten aber nur zwei Signale gleicher Fläche auf. Dafür können nur schnelle Austauschvorgänge verantwortlich sein, die magnetische Äquivalenz verschiedener Methylgruppen des Harnstoffrests vortäuschen. Im gleichen Sinne ist das ^{11}B -NMR-Spektrum zu deuten, in dem das Resonanzsignal mit einer chemischen Verschiebung von etwa 16 ppm zwischen den Erwartungsbereichen für drei- und vierbindiges Bor liegt. Auch die große Halbwertsbreite dieses Signals von 800 Hz spricht für einen schnellen Substituentenaustausch unter Änderung der Koordinationszahl der Boratome.

Die Molekülstruktur (B) enthält nur dreibindiges Bor und kann deshalb ausgeschlossen werden. Für (C) wären beim Austausch mehrere simultane Bindungsbrüche notwendig, die diesen Vorschlag ungeeignet erscheinen lassen. Zwanglos erklärt sich das ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum durch die Struktur (D), wenn man annimmt, daß das koordinativ gebundene Dimethylamin in Lösung zwischen beiden annularen B-Atomen hin und her wandert. Im Hochvakuum des Massenspektrometers dissoziiert die Additionsverbindung, so daß oberhalb $m/e = 50$ nur die Ionen des freien Heterocyclus 11 auftreten. Bei $m/e = 45$ und 44 werden zusätzlich M^+ und $(\text{M} - \text{H})^+$ von Dimethylamin gefunden. Entsprechend verhält sich das zum Vergleich hergestellte 1 : 1 Addukt aus Dimethylamin und Triphenylboroxin. Weder 10 noch diese Additionsverbindung zeigt HNCH-Kopplung, sondern ein Singulett für die Methylgruppen des Dimethylamins im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 13 und 14). Im IR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ findet man

Abbildung 13:

Die ^1H -NMR-Spektren der 1 : 1 Additionsverbindungen 10 und 12 von Dimethylamin an die Heterocyklen 11 und 13 - aufgenommen in $\text{DMSO}-d_6$ (60 MHz) (NMR-Listen S. 62 und 64).

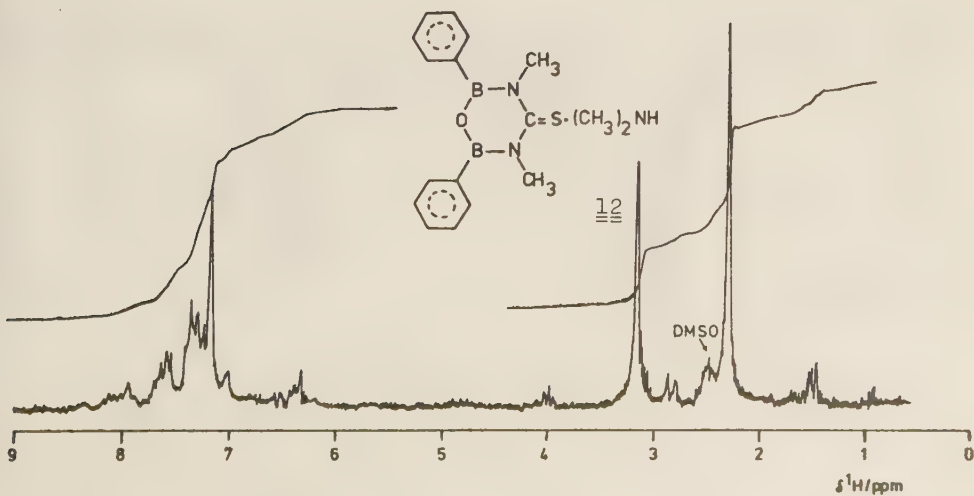
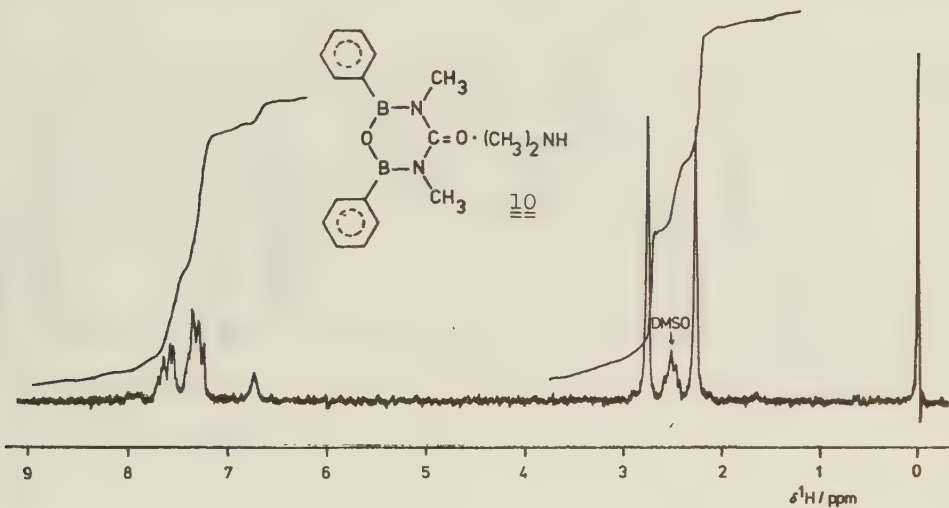


Abbildung 14:

^1H -NMR- und IR-Spektrum der 1 : 1 Additionsverbindung von Dimethylamin mit Triphenylboroxin - das NMR-Spektrum in CDCl_3 , das IR-Spektrum als KBr-Preßling (NMR- und IR-Liste S. 70).

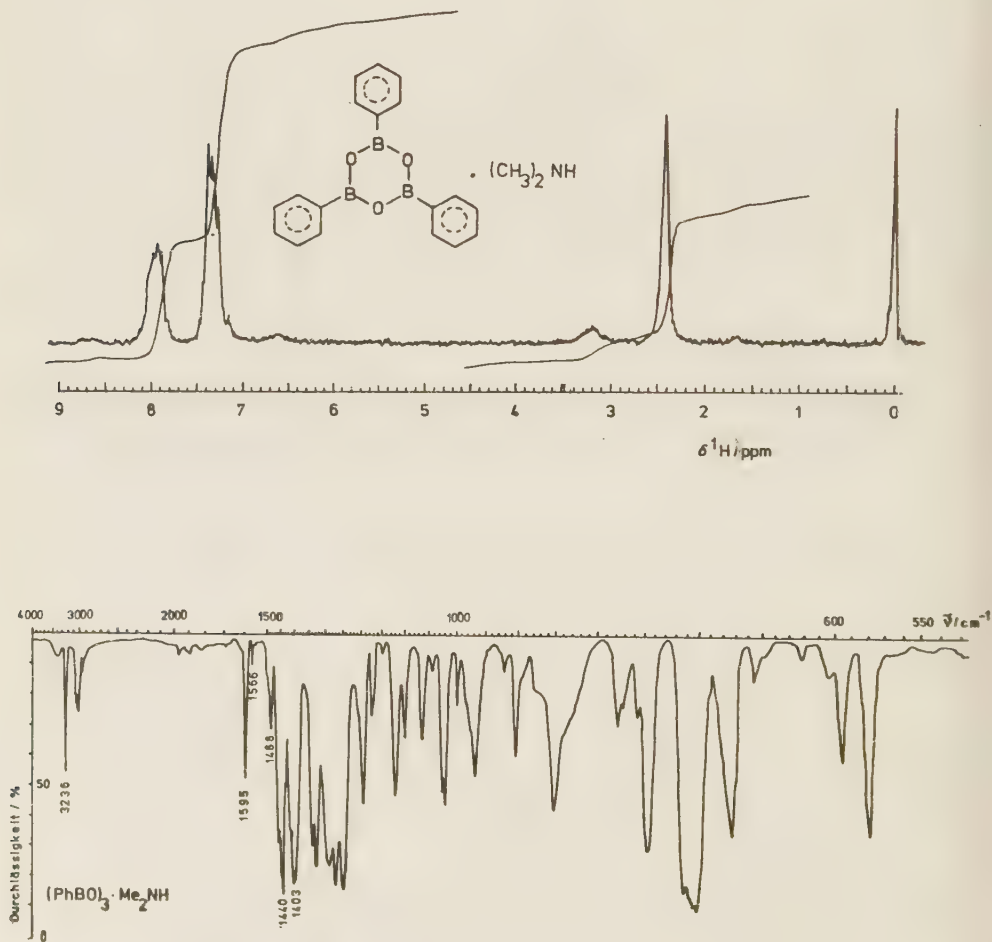
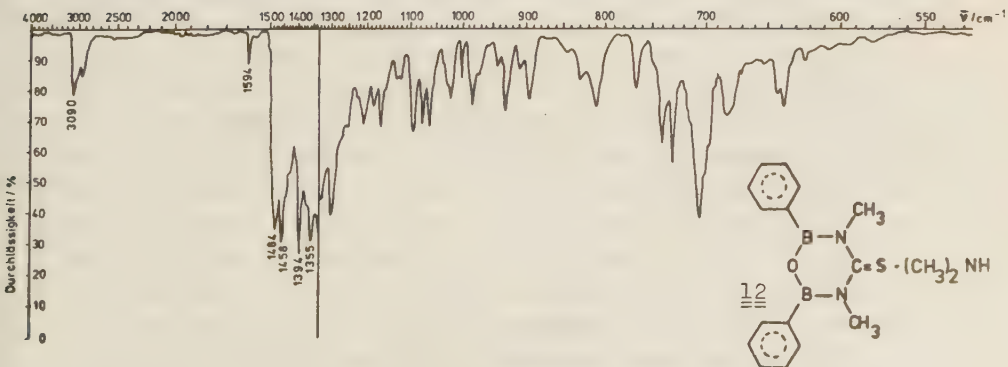
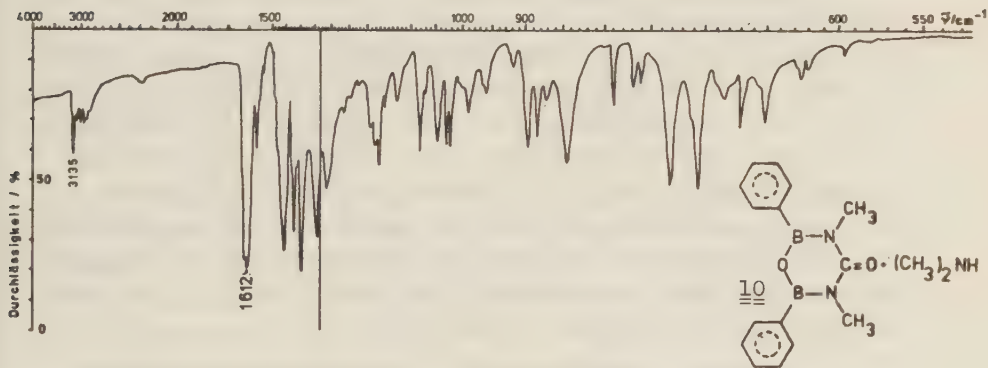


Abbildung 15:

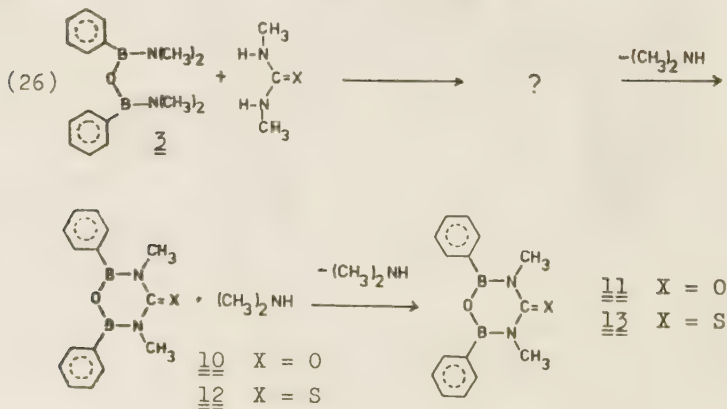
Die IR-Spektren der 1 : 1 Additionsverbindungen 10 und 12 von Dimethylamin an die Heterocyclen 11 und 13 - beide Spektren von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen)-sonst als Nujol-Verreibung (IR-Listen S. 63 und 65).



$\nu(\text{NH})$ als scharfe Bande bei 3236 cm^{-1} (Abb. 14). Die niedrige Wellenzahl im Vergleich zu freien Aminen sollte durch die Koordinationszahl 4 des Stickstoffs bedingt sein; denn Wasserstoffbrückenbindungen, die ebenfalls eine tieffrequente Verschiebung bewirken, führen zusätzlich eine Bandenverbreiterung herbei. Mit 3135 cm^{-1} liegt die $\nu(\text{NH})$ -Bande von 10 noch um 100 cm^{-1} tiefer als in der Vergleichsverbindung (Abb. 15).

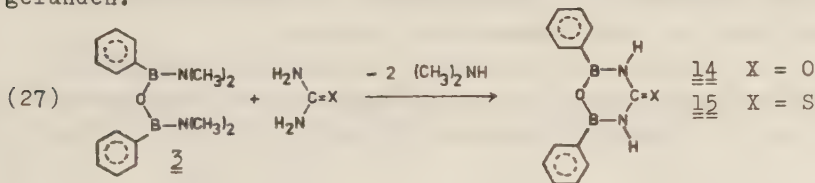
Eine entsprechende $\nu(\text{NH})$ -Bande wird auch im IR-Spektrum von 12 bei 3090 cm^{-1} gefunden (Abb. 15). Im Massenspektrum von 12 treten die Ionen des freien Heterocyclus 13 und des Dimethylamins auf. Deshalb sollte die Zwischenverbindung 12 analog 10 als Additionsverbindung von Dimethylamin mit 13 aufzufassen sein. Der Gehalt an "freiem Bor" ist allerdings geringer als es der Zusammensetzung 1 : 1 entspricht, und das ^1H -NMR-Signal des Dimethylaminrests ist deutlich größer als das der am Thioharnstoff gebundenen Methylgruppen. Zusätzlich zu den Signalen des Addukts treten ein schmales Phenylsignal bei 7,20 ppm und ein schwaches Methyldoublett auf (Abb. 13).

Wenn mit 12 auch keine einheitliche Substanz isoliert wurde, so kann doch als gesichert gelten, daß die Reaktionen von Diboroxan 3 mit sym. Dimethylharnstoff bzw. -thioharnstoff über eine unbekannte Zwischenstufe zu den Dimethylamin-Additionsverbindungen 10 bzw. 12 führen. Aus diesen wird dann nach Gl. (26) das 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on 11 bzw. -thion 13 erhalten.



6.2. Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Diboroxan 3

Wie der sym. Dimethylharnstoff und -thioharnstoff reagieren auch die unsubstituierten Verbindungen mit dem Diboroxan 3 in Toluol nach Gl. (27) zu den entsprechenden Heterocyclen 14 und 15. In den Massenspektren (Abb. 18) werden deren Molekülionen mit der erwarteten B₂-Isotopenverteilung gefunden.



Auch hierbei werden schwerlösliche Zwischenverbindungen beobachtet. Ihre Abtrennung und Charakterisierung ist jedoch schwierig, da die Harnstoffe, wie die Endprodukte, in Toluol ebenfalls unlöslich sind. Für die geringe Löslichkeit der Heterocyclen 14 und 15 in allen gängigen aprotischen Lösungsmitteln sind Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich, die man in den IR-Spektren erkennt. Neben den schmalen $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3431 bzw. 3396 cm^{-1} für 14 und 15 treten nämlich breitere Banden bei 3235 bzw. 3220 cm^{-1} auf (Abb. 16). Die ersteren sind den freien, die zweiten den in Wasserstoffbrücken gebundenen NH-Gruppen zuzuordnen⁴⁷⁾. Wegen der geringen Löslichkeit von 14 und 15 ist die Aufnahme von NMR-Spektren nur in DMSO-Lösungen niedriger Konzentration möglich. Die NH-Protonensignale erscheinen dann bei tieferem Feld als die des freien Harnstoffs oder Thioharnstoffs im gleichen Lösungsmittel. Die Signalflächenverhältnisse entsprechen den geforderten Molekülstrukturen (Abb. 17). Das ¹¹B-NMR-Spektrum von 14 kann erst oberhalb 370 K registriert werden, da bei tieferen Temperaturen die Signalbreite zu groß bzw. die Löslichkeit zu gering ist. Zwischen 370 und 420 K findet man dann Signale mit $\delta^{11}\text{B} = 31 - 32$ ppm, die - wie bei den methylsubstituierten Verbindungen - dreibindigem Bor entsprechen. Anders dagegen die Thio-carbonylverbindung 15, die sich in DMSO besser löst. Überraschenderweise wird bei Raumtemperatur ein Signal mit der Halb-

wertsbreite von 1800 Hz beobachtet, dessen Schwerpunkt bei etwa 11 ppm auf überwiegend vierbindiges Bor schließen läßt. Temperaturerhöhung führt zu einer Signalverengung und einer kontinuierlichen Tieffeldverschiebung bis auf 21 ppm bei 440 K. Da sich das IR-Spektrum von 15 jedoch ohne Schwierigkeiten in die Reihe der anderen Heterocyclen einfügt (vgl. 6.4.2.), muß das unerwartete ^{11}B -NMR-Ergebnis auf Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit dem Lösungsmittel beruhen.

Die massenspektrometrische Fragmentierung der Heterocyclen 14 und 15 (Abb. 18, S. 47) unterscheidet sich deutlich von der der N-Methylverbindungen 11 und 13 (Abb. 10, S. 35).

Abbildung 16:

Die IR-Spektren von 2,6-Diphenyl-1,3,5-oxadiazabenzodiborinan-4-on 14 und -thion 15 - beide Spektren von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen) - sonst als Nujol-Verreibung. Zur Zuordnung vgl. Tab. 2, S. 60 (IR-Listen S. 66 und 67).

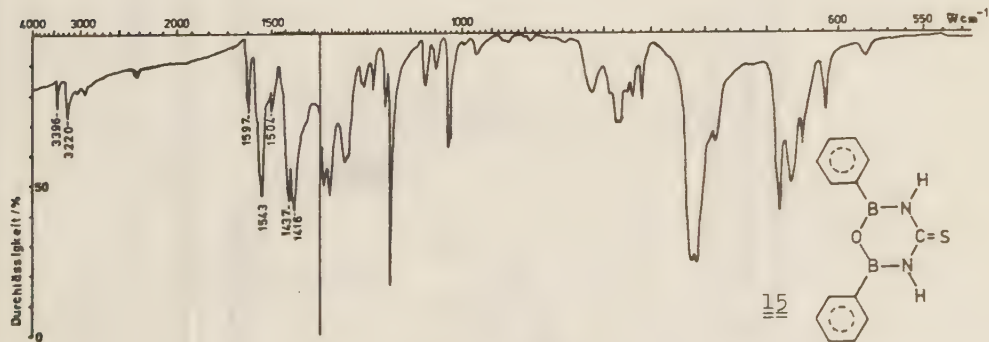
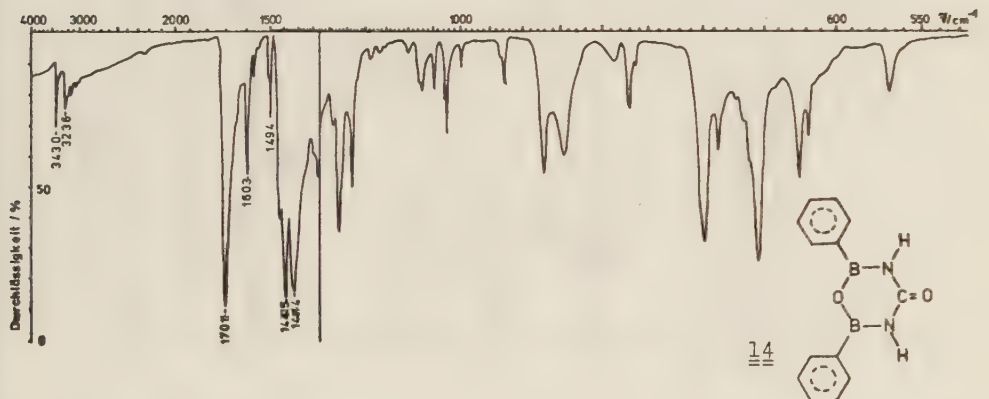


Abbildung 17:

Die ^1H -NMR-Spektren von 2,6-Diphenyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on 14 und -thion 15 - aufgenommen in $\text{DMSO}-d_6$. Die NH-Signale von Harnstoff und Thioharnstoff erscheinen im gleichen Lösungsmittel bei 5,5 bzw. 7,3 ppm (NMR-Listen S. 66 und 67).

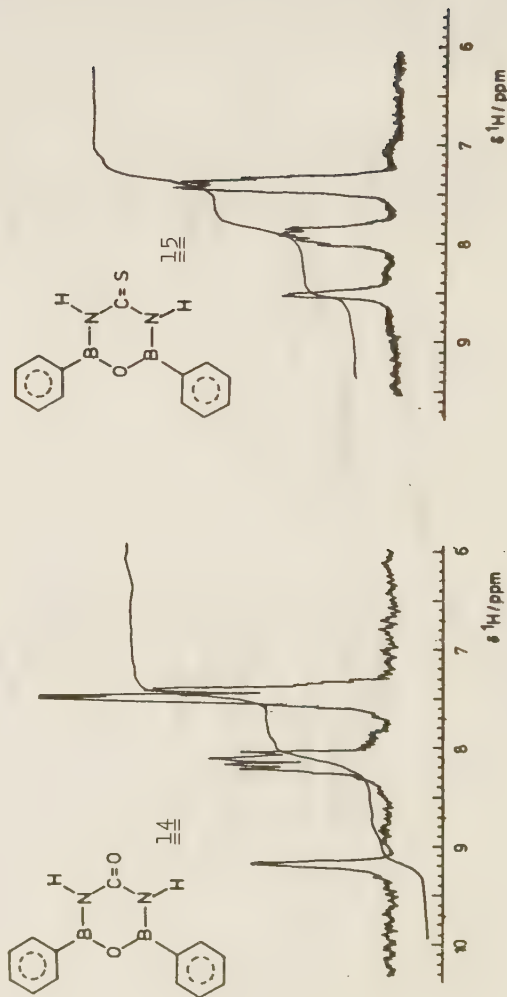
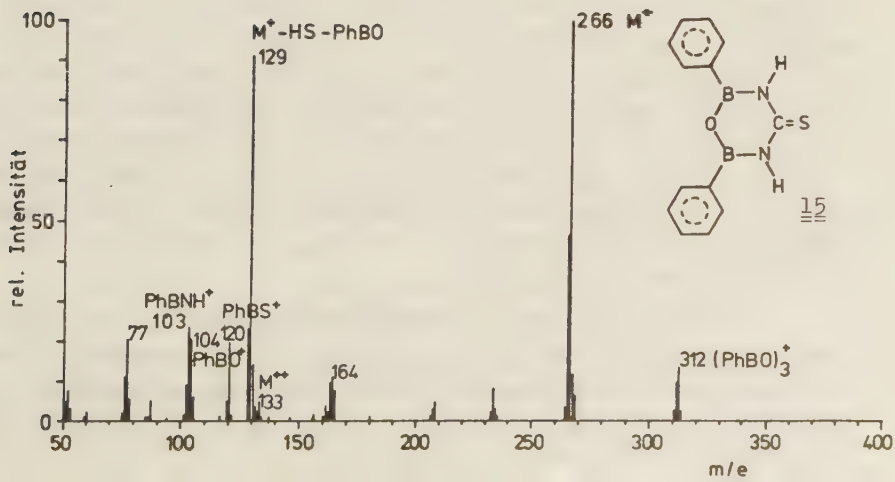
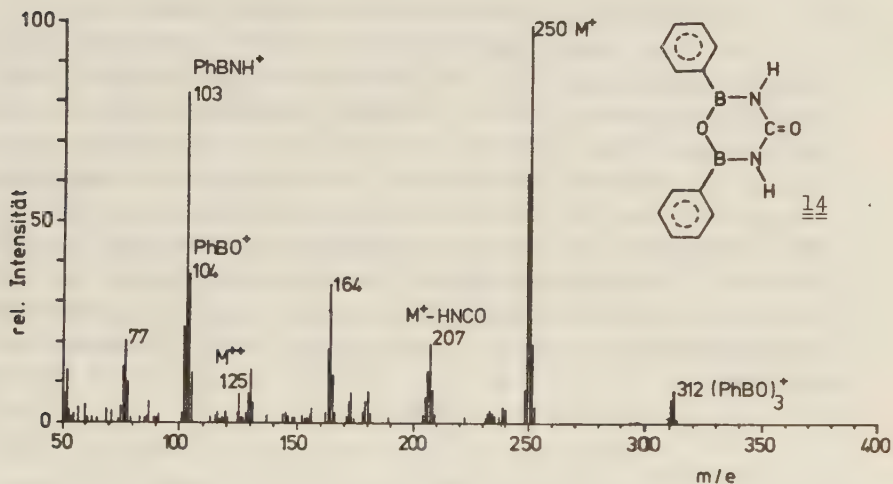


Abbildung 18:

Die Massenspektren von 2,6-Diphenyl-1,3,5-oxadiazab-2,6-diborinan-4-on 14 und -thion 15 (MS-Listen S. 66 und 67).

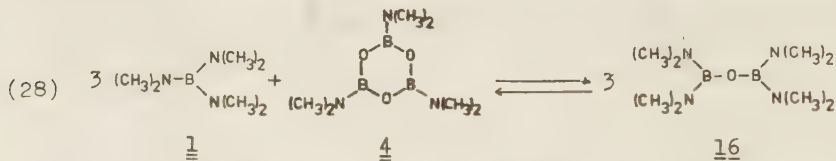


6.3. Die Synthese von 2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethyl-1,3,5-oxadiazabenzoborinan-4-on 17 und -thion 18

Die folgenden Umsetzungen gehen nicht vom Diboroxan 3 aus. Da die Produkte sich jedoch in die Reihe der bisher behandelten Heterocyclen einfügen, wurden die Untersuchungen in den Abschnitt 6. aufgenommen.

6.3.1. Die Existenz von Tetrakis(dimethylamino)diboroxan 16

Das Diboroxan 3 wird nach der Gl. (17) aus Phenyl-bis-(dimethylamino)boran 5 und Triphenylboroxin 2 gebildet. Beim Destillieren zerfällt es jedoch unter Umkehrung dieser Bildungsreaktion zumindest partiell zu 2 und 5. Die Destillation ist demnach als Reinigungsmethode für labile Diboroxane ungeeignet (vgl. Abschn. 4.1.). Es ist daher nicht überraschend, daß bei allen Versuchen, das Tetrakis(dimethylamino)diboroxan 16 herzustellen^{6,7)}, die Destillation der Reaktionsgemische nur die Zersetzungsprodukte 1 und 4 ergab (vgl. Abschn. 1.). Damit ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, daß 16 im Gleichgewicht (28) existiert.



Zur Klärung dieses Problems wurden 1 und 4 im zufälligen Molverhältnis 8,3 : 1 vereinigt und das Gemisch ¹H-NMR-spektrometrisch untersucht. Wenn nur 1 und 4 nebeneinander vorliegen, erwartet man zwei Methylsignale im Flächenverhältnis 8,3 : 1 bei 2,55 ppm für 1 und 2,65 ppm für 4. Man findet zwar tatsächlich nur zwei um 6 Hz getrennte Signale im 60 MHz-Spektrum, aber im Verhältnis 6,0 : 1. Beim Erhitzen der Probe ändert es sich über 6,5 : 1 bei 353 K zu 8,0 : 1 bei 394 K und entspricht erst dann ungefähr den eingesetzten Mengen von 1 und 4. Nach langsamem Abkühlen der Probe stellt sich bei 318 K sogar ein Flächenverhältnis von 4,5 : 1 ein.

Obwohl kein neues Methylsignal auftritt, muß deshalb neben 1 und 4 eine weitere Verbindung im Gleichgewicht vorliegen, die sich beim Erhitzen zersetzt. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß es sich dabei um das bisher unbekannte Tetrakis(dimethylamino)diboroxan 16 handelt.

6.3.2. Das nicht isolierbare Tetrakis(dimethylamino)diboroxan 16 als Bisborylierungsreagenz

Das Diboroxan 16 sollte sich wie 3 zur Bisborylierung von Harnstoffen eignen. Da es jedoch nicht isoliert werden kann, müssen solche Umsetzungen aus dem Gleichgewicht (28) heraus erfolgen.

Dazu wird ein Gemisch von Tris(dimethylamino)boran 1 und Tris(dimethylamino)boroxin 4 im Molverhältnis 3 : 1 - entsprechend der Stöchiometrie von Gl. (28) - auf 390 K erhitzt und langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach den Ergebnissen in Abschn. 6.3.1. sollte sich auf diese Weise die größte Konzentration an 16 erzielen lassen. Gibt man zu dem Gemisch pro mol des eingesetzten 1 ein mol sym. Dimethylharnstoff hinzu, fällt nach einer Stunde ein Niederschlag aus, der sich im Verlauf von sechs Tagen zu einem steifen Kristallbrei verdichtet. Dimethylamin entsteht erst beim Erwärmen auf 350 K, und innerhalb von zwölf Stunden werden 1,72 mol $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ pro mol eingesetztem Harnstoff aufgefangen. Aus dem verbleibenden Reaktionsgemisch wird durch Destillation eine bei Raumtemperatur kristallisierende, farblose Substanz 17 erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 17 (Abb. 19) treten zwei Methylsignale im Verhältnis 2 : 1 auf. Neben den dazugehörigen Methylkohlenstoffen findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum ein weiteres Signal im Bereich von Carbonylgruppen. Das Molekülion bei $m/e = 212$ ist das intensivste im Massenspektrum (Abb. 20). Eine Verwechslung mit $(\text{M} - \text{H})^+$ von 4 ist ausgeschlossen, denn bei Aufnahmen mit niedriger Elektronenenergie besitzt das Molekülion von 17 die B_2 -Isotopenverteilung. 4 zeigt bei $m/e = 212$ zwar ebenfalls sein stärkstes Ion; es verliert jedoch bei Erniedrigung der Elektronenenergie an Intensität und wird schließlich von M^+ bei $m/e = 213$ übertroffen. Diese spektroskopischen Daten sowie die IR-Spektren (Abb. 21, vgl. Tab. 2, S. 60) und das ^{11}B -NMR-Signal bei 23,2 ppm lassen den Schluß zu, daß es sich bei 17 um 2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on handelt ($\delta^{11}\text{B}$ von Tris(dimethylamino)boroxin 4 = 21,3 ppm¹⁸)).

Verkürzt man die Reaktionsperiode bei Raumtemperatur von sechs Tagen auf drei Stunden, so entstehen beim Erhitzen auf 390 K über 10 Stunden nur 0,62 mol Dimethylamin pro mol

Abbildung 19:

Die ^1H -NMR-Spektren von 2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethyl-1,3,5-oxadiazab-2,6-diborinan-4-on 17 und -thion 18 in CDCl_3 (60 MHz) (NMR-Listen S. 68 und 69).

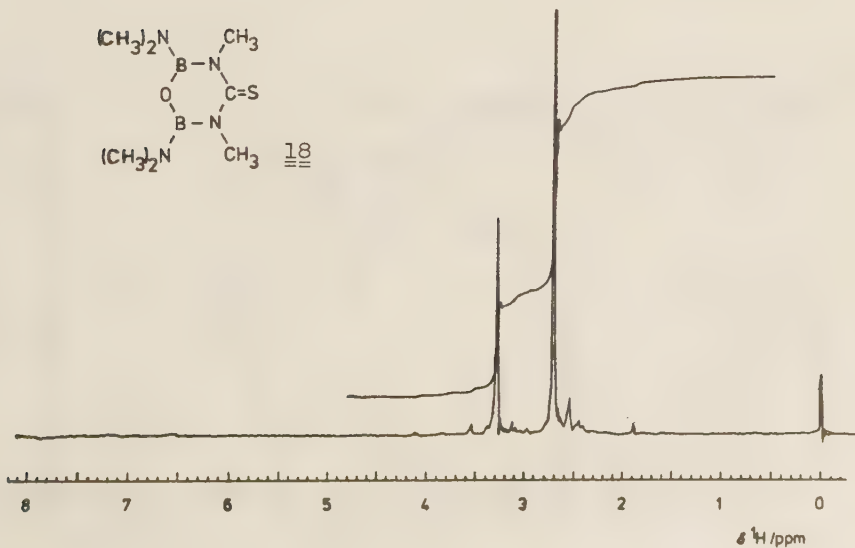
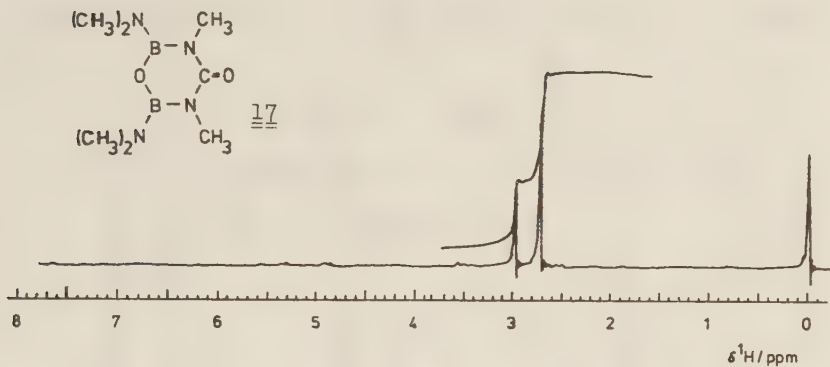


Abbildung 20:

Die Massenspektren von 2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethyl-1,3,5-oxadiazabenzodiborinan-4-on 17 und -thion 18 (MS-Listen S. 68 und 69).

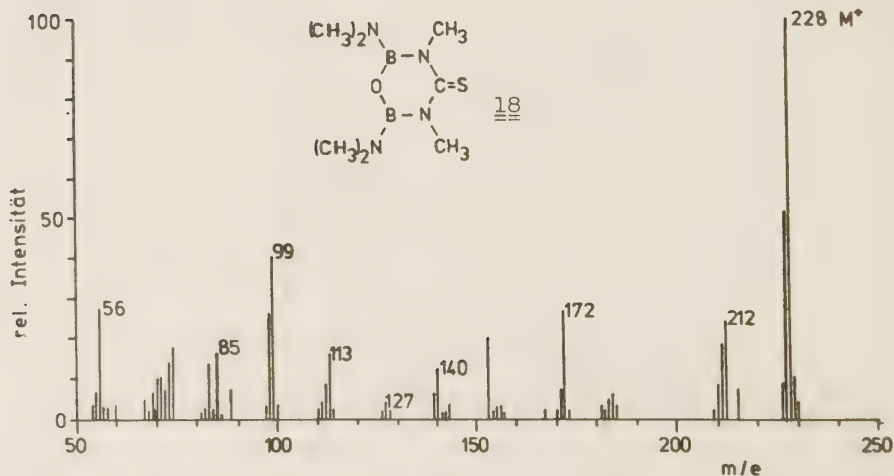
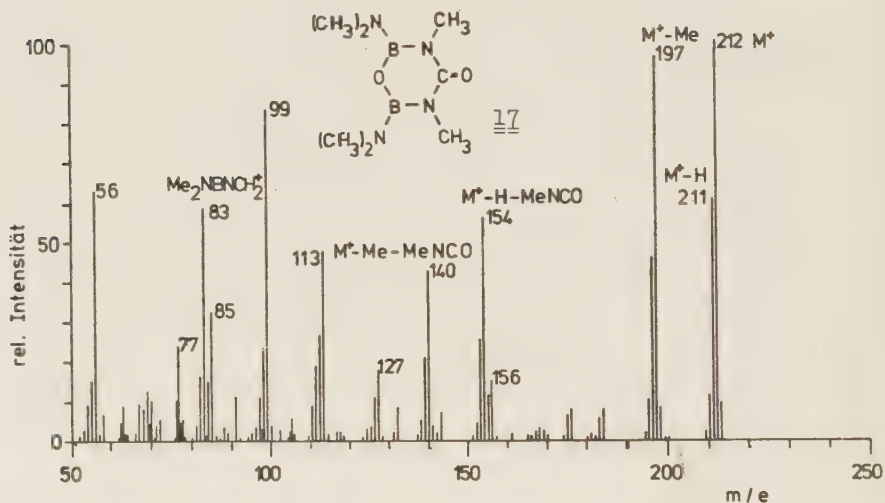
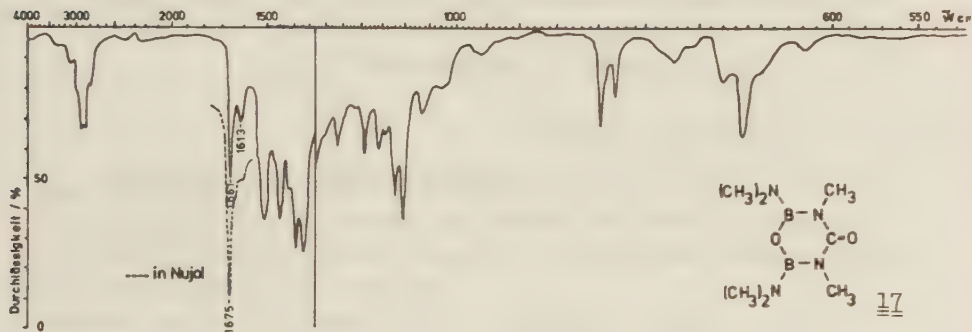
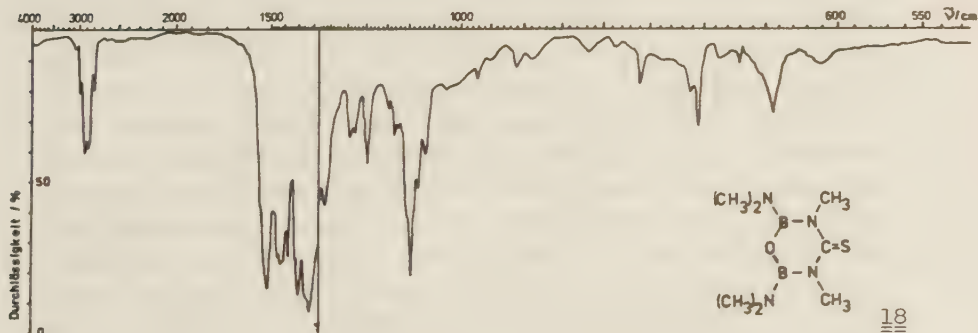


Abbildung 21:

Die IR-Spektren von 2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethyl-1,3,5-oxadiazabenz-2,6-diborinan-4-on 17 und -thion 18 (IR-Listen S. 68 und 69).



Beide Spektren von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchlor-äthylen)- sonst als Nujol-Verreibung.



6.4. Die spektroskopische Systematik der 1,3,5-Oxadiazas-2,6-diborinan-4-one und -thione

Die ^1H -NMR- und IR-Spektren der Heterocyclen 11, 13, 14, 15, 17 und 18 sollen untereinander sowie mit borfreien Verbindungen verglichen werden. Dazu müssen zunächst die spektroskopischen Eigenschaften von Harnstoffen und Thioharnstoffen zusammengefaßt und diskutiert werden. Wenn nötig, werden Amide zum Vergleich herangezogen.

6.4.1. Die ^1H -NMR-Spektren

6.4.1.1. Amide, Thioamide, Harnstoffe und Thioharnstoffe

Nach ^1H -NMR-Untersuchungen besitzt die CN-Bindung in Amiden und Thioamiden einen erheblichen π -Bindungsanteil⁵²⁾.



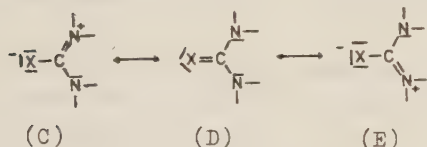
Der Bindungszustand kann deshalb durch die beiden mesomeren Grenzformen (A) und (B) beschrieben werden. Die Drehung um die CN-Bindung ist be-

hindert, und die magnetische Anisotropie der OCN- bzw. SCN-Gruppe sorgt für eine Aufspaltung der Signale N-ständiger Alkylreste in cis- und trans-Stellung zur C=O- bzw. C=S-Gruppe.

Die Aktivierungsenergien für die Rotation um die CN-Bindung wurden aus temperaturabhängigen NMR-Spektren bestimmt. Da sie bei Thioamiden stets größer sind als bei den vergleichbaren Amiden, besitzt die mesomere Form (B) für X = S größeres Gewicht⁵³⁻⁵⁵⁾. Die mangelnde Fähigkeit des Schwefels zur Ausbildung von (p-p) π -Bindungen überkompensiert demnach seine geringere Elektronegativität. Aus dem größeren Doppelbindungsanteil der CN-Bindung resultiert eine bessere Annäherung des Stickstoffs an den sp^2 -Hybridzustand. Der steigende s-Anteil der CN-Bindung sollte eine Entschirmung der N-ständigen Substituenten bewirken. Tatsächlich findet man die Methylsignale von N-Methylthioamiden in der Protonenresonanz bei tieferem Feld als die von entsprechenden Amiden.

Bei Harnstoffen und Thioharnstoffen kann man NMR-spektroskopisch oberhalb 230 K keine Rotationsisomeren beobach-

ten⁵⁶). Der CN-Doppelbindungsanteil ist geringer als in Amiden und Thioamiden, da sich die π -Wechselwirkung des Carbonyl- bzw. Thiocarbonylkohlenstoffs auf zwei CN-Bindungen verteilt (mesomere Grenzformen (C) bis (E)). Auch hier ist der Beitrag

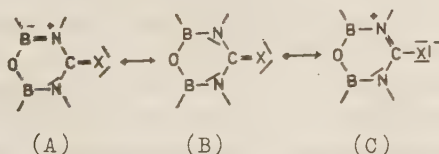


von (C) und (E) für
X = S größer als für
X = O; denn das Methyl-
signal von sym. Dimethyl-
harnstoff liegt mit 3,01
ppm deutlich bei tiefe-
rem Feld als das des sym.
Dimethylharnstoffs (2,79

ppm). Beide Signale sind durch HNCH-Kopplung mit 5 Hz zu Doublets aufgespalten, während wegen der Quadrupolverbreiterung durch den ¹⁴N-Kern nur ein breites, unstrukturiertes NH-Signal auftritt^{57,58}).

6.4.1.2. Die heterocyclischen Bisborylierungsprodukte

Die ¹H-chemische Verschiebung der N-ständigen Methylgruppen kann, wie bei den Harnstoffen und Thioharnstoffen selbst, Aufschlüsse über die π -Elektronenverteilung in den Heterocyclen O(RB-NCH₃)₂C=X mit R = C₆H₅, N(CH₃)₂ und X = O, S geben. In diesen Verbindungen sind nicht nur die C-Atome, sondern auch die B-Atome bestrebt, π -Wechselwirkungen mit den benachbarten N-Atomen einzugehen (mesomere Grenzformen (A) bis (C) sowie deren spiegelsymmetrische Formen).



Im Vergleich zum sym. Dimethylharnstoff bzw. -thioharnstoff sind die Methylsignale der Heterocyclen zu tiefem Feld verschoben (Tab. 1). Dafür ist sicherlich die π -Beanspruchung der Stickstoffatome durch die Beteiligung der Grenzform (A) verantwortlich. Die schwächere Tieffeldverschiebung bei 17

Tab. 1: ^1H -Werte für die N-ständigen Methylgruppen in Dimethylharnstoff- und Dimethylthioharnstoffderivaten - in CDCl_3

$\text{O}=\text{C}(\text{NHCH}_3)_2$ 2,79 ppm	$\underline{11}$ $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3\text{N}-\text{BC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ 3,23 ppm	$\underline{17}$ $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3\text{N}-\text{BN}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$ 3,00 ppm
$\text{S}=\text{C}(\text{NHCH}_3)_2$ 3,01 ppm	$\underline{13}$ $\text{S}=\text{C}(\text{CH}_3\text{N}-\text{BC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ 3,63 ppm	$\underline{18}$ $\text{S}=\text{C}(\text{CH}_3\text{N}-\text{BN}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$ 3,28 ppm

und $\underline{18}$ weist auf einen Beitrag des exocyclischen N-Atoms zur π -Absättigung des Bors hin.

Die Spektren der Dimethylamin-Additionsverbindungen $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}-\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{X} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ($\underline{10}$: $\text{X} = \text{O}$; $\underline{12}$: $\text{X} = \text{S}$) fügen sich in diese Interpretation ein. Da immer eines der beiden Boratome koordinativ abgesättigt ist, findet man die durch schnellen Austausch gemittelten NCH_3 -Signale der cyclischen Molekülteile zwischen denen der Harnstoffe und der freien Heterocyclen ($\underline{10}$: 2,95 ppm, $\underline{12}$: 3,28 ppm - beide in CH_2Cl_2 - vgl. S. 62 und 64).

6.4.2. Die Infrarot-Spektren

6.4.2.1. Harnstoffe und Thioharnstoffe

Starke Kopplung hat bereits bei den Harnstoffen und vor allem den Thioharnstoffen zu widersprüchlichen Zuordnungen geführt. Die IR-Spektren von Imidazolidin-2-on und -thion $(\text{CH}_2\text{NH})_2\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) unterscheiden sich beispielsweise im NaCl -Bereich im wesentlichen durch zwei Banden. Die sehr starke Bande des Imidazolidin-2-ons bei 1668 cm^{-1} , die überwiegend $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Charakter besitzt, fehlt erwartungsgemäß im Spektrum der Thionverbindung. Stattdessen findet man eine neue starke Bande, die mit 1204 cm^{-1} im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung von Thioketonen liegt und deshalb als $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande gedeutet wurde⁵⁹). Spätere Untersuchungen an einer großen Zahl von Thio- und Selenoharnstoffen und -amiden zeigten, daß diese Bande nur geringen $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Charakter besitzen kann, weil sie in Selenoverbindungen wenig verschoben ebenfalls beobachtet wird⁶⁰). Eine Röntgenstrukturanalyse hatte schon zuvor für

das Imidazolidin-2-thion $(\text{CH}_2\text{NH})_2\text{C}=\text{S}$ einen CS-Abstand von 170,3 pm ergeben, der deutlich größer ist, als der für eine CS-Doppelbindung berechnete von 159 pm⁶¹⁾. Der mit 20 % recht gering eingeschätzte Doppelbindungsanteil steht mit der Deutung der ^1H -NMR-Spektren von Thioamiden in Einklang (vgl. 6.4.1.1.).

Normalkoordinatenanalysen von Thioharnstoff und Imidazolidin-2-thion und deren Selen- und Deuteriumanalogen konnten schließlich zeigen, daß die $\text{C}=\text{S}$ -Normalschwingung bei Thioharnstoffen an mehreren Banden zwischen 700 und 1400 cm^{-1} beteiligt ist. Am stärksten beeinflussten sie eine Bande zwischen 700 und 800 cm^{-1} , wie es überwiegendem Einfachbindungscharakter entspricht⁶²⁻⁶⁵⁾.

Für sym. Dialkylharnstoffe (sekundäre) und Tetraalkylharnstoffe (tertiäre) sowie entsprechende Thionverbindungen bietet eine Zusammenfassung der neueren Literatur^{60, 62-71)} folgendes Bild:

Der Bereich von 1700 bis 1600 cm^{-1}

Hier absorbieren die Carbonylverbindungen. Die sehr starke Bande besitzt überwiegend $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Charakter und ist nur schwach mit $\delta(\text{NH})$ gekoppelt. Sie wird wie bei Amiden durch H-Brücken tieffrequent verschoben, so daß außer bei tertiären Harnstoffen nur Spektren in verdünnter Lösung die Bandenlage der freien $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung wiedergeben. Zusätzlich wird die Bande durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beeinflusst. In Analogie zu den Amiden kann die Bande mit Amid-I bezeichnet werden.

Der Bereich von 1600 bis 1400 cm^{-1}

Sekundäre Harnstoffe mit NH in der normalen trans-Konfiguration zur $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe besitzen um 1550 cm^{-1} eine mittelstarke bis starke Bande. Sie ist meist breit und kann deswegen leicht von scharfen Aromatenbanden um 1600 und 1500 cm^{-1} unterschieden werden. Neben der $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ -Schwingung ist die $\delta(\text{NH})$ -Schwingung an dieser Bande stark beteiligt; denn Deuterierung am N-Atom verschiebt sie beispielsweise bei sym. Dimethylharnstoff von 1582 auf 1500 cm^{-1} . Auch die Verlagerung

beim Verdünnen infolge des Aufbrechens von H-Brücken findet so eine Erklärung. "Übereinstimmend damit absorbieren tertiäre Harnstoffe nicht um 1550 cm^{-1} , sondern bei tieferer Wellenzahl, so wie der Tetramethylharnstoff bei 1497 cm^{-1} . Es ist jedoch nicht geklärt, ob außer $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ noch andere Schwingungen wie $\delta(\text{CH}_3)$ zu der Bande beitragen.

Zwingt man die NH-Gruppe in sym. Dialkylharnstoffen durch Ringschluß in die cis-Konfiguration (z. B. bei Imidazolidin-2-on oder entsprechenden 6- und 7-gliedrigen Ringen), so wird im Bereich um 1550 cm^{-1} ebenfalls nicht mehr absorbiert. Bei Imidazolidin-2-on tritt eine Bande bei 1451 cm^{-1} auf, die $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ -Charakter besitzt und nicht mehr mit $\delta(\text{NH})$ gekoppelt ist.

Anders dagegen die sekundären Thioharnstoffe, die unabhängig von der Konfiguration um 1550 cm^{-1} stark absorbieren. Hier besitzt die sogenannte Thioamid-B-Bande geringeren $\delta(\text{NH})$ -Charakter. Die Kopplung bleibt jedoch beim Übergang zur cis-Konfiguration bestehen. Deshalb findet man für cyclische Thioamide und -harnstoffe im Gegensatz zu den C=O-Verbindungen eine Thioamid-B-Bande um 1550 cm^{-1} .

Bei tertiären Thioharnstoffen und Harnstoffen erscheint eine partielle $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ -Bande bei tieferer Wellenzahl. Tetramethylthioharnstoff beispielsweise absorbiert stark bei 1503 cm^{-1} , der Tetramethylharnstoff bei 1506 cm^{-1} .

Der Bereich von 1400 bis 1200 cm^{-1}

Die sogenannte Amid-III-Bande, die für festen Dimethylharnstoff bei 1266 cm^{-1} gefunden wird, ist eine mit $\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$ gekoppelte (NH)-Deformationsschwingung, die erwartungsgemäß durch N-Deuterierung verschwindet. Entsprechende Thioamid-C-Banden von Thioharnstoffen sind gegen Deuterierung weniger empfindlich (Dimethylthioharnstoff bei 1260 und 1287 cm^{-1}).

Der Bereich von 1200 bis 1000 cm^{-1}

Hier findet man keine für das Harnstoffgerüst charakteristischen Banden, sondern höchstens $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen der Substituenten. Thioharnstoffe dagegen zeigen um 1100 cm^{-1} eine

starke, scharfe Bande, die, wie bereits beschrieben, zunächst fälschlicherweise als $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande gedeutet wurde. Bei den meisten Thioharnstoffen ist der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Anteil jedoch gering, während sich die Beteiligung von NH-Deformationsschwingungen durch eine Verschiebung bei der Deuterierung am N-Atom bemerkbar macht. Der größte Beitrag stammt von $\nu_{\text{S}}(\text{CN}_2)$. Die Bande wird auch bei tertiären und cyclischen Thioharnstoffen beobachtet und als Thioamid-D-Bande bezeichnet.

Weitere Banden bei niedrigeren Wellenzahlen sind bei einigen Verbindungen zugeordnet worden. Die starke Abhängigkeit vom jeweiligen Molekül läßt jedoch keinen allgemeinen Zusammenhang erkennen.

6.4.2.2. Die heterocyclischen Bisborylierungsprodukte

Tab. 2 gibt einen Zuordnungsvorschlag für die IR-Banden der 1,3,5-Oxadiaz-2,6-diborinan-4-one und -thione im Bereich zwischen 1800 und 1300 cm^{-1} wieder. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande (Amid-I) der Heterocyclen 11 und 14 ist mit 1689 bzw. 1701 cm^{-1} gegenüber sekundären und tertiären Harnstoffen hochfrequent verschoben. Diese Verschiebung deutet auf den bereits ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesenen π -Anteil der BN-Bindung hin (vgl. 6.4.1.2.), der zur Abschwächung des CN- und damit zur Vergrößerung des CO-Doppelbindungscharakters führt. Mit 1675 cm^{-1} liegt die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des $\text{O}((\text{CH}_3)_2\text{NB-NCH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 17 bei etwas tieferer Wellenzahl. In Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Verhalten besitzt demnach die annulare BN-Bindung in 17 geringeren π -Charakter als in den phenylsubstituierten Verbindungen 11 und 14. Unklar ist der Ursprung einer Bande bei 1613 cm^{-1} , die in der Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibung von 17 auftritt, in der Nujol-Verreibung aber nur als Schulter zu erkennen ist (Abb. 21). Die starke Absorption von 17 und 18 bei 1511 bzw. 1516 cm^{-1} wird auf die exocyclische $\nu(\text{BN})$ -Schwingung zurückgeführt. Die Lage deutet auf einen π -Anteil der Bindung wie im Tris-(dimethylamino)boroxin ($\nu(\text{BN}) = 1525 \text{ cm}^{-1}$)³⁶⁾ hin.

Als einzige der sechs Verbindungen besitzt $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B-NH})_2\text{C}=\text{S}$ 15 eine starke, breite Thioamid-B-Bande um 1540 cm^{-1} . Da die NH-Gruppe in der cis-Konfiguration zur Carbonylgruppe vorliegt,

Tabelle 2: Zuordnungsvorschlag für die IR-Banden von 1,3,5-Oxadiaz-2,6-diborinan-4-onen und -thionen im Bereich zwischen 1800 und 1300 cm⁻¹. Phenylschwingungen sind durch Ar gekennzeichnet. Die Spektren wurden als Verreibungen aufgenommen.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} - \text{N} - \text{C} = \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} - \text{N} - \text{R}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \end{array} $		$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ $\text{X} = \text{O} (\underline{11})$	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{O} (\underline{14})$	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{S} (\underline{12})$	$\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ $\text{X} = \text{O} (\underline{17})$	$\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ $\text{X} = \text{S} (\underline{18})$
	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$					
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (Amid-I)	1689 (s)	----	1701 (vs)	----	1675 (m)	----
Ar	1605 (m)	1595 (m)	1600 (m)	1597 (m)	1647 (w,sh)	----
Thioamid-B	-----	-----	-----	1541 (s, br)	-----	-----
$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2) + \delta(\text{NH})$	-----	-----	-----	-----	-----	-----
$\nu(\text{BN})$ exocyclisch	-----	-----	-----	-----	1511 (s, br)	1516 (s,br)
Ar	1499 (m)	1491 (m)	1504 (m)	1495 (m)	-----	-----
part. $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$	1479 (m)	1471 (s)	1466 (m)	-----	überlagert	überlagert
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450 (s)	1457 (m)	-----	-----	1453 (s)	1464 (s, br)
Ar	1445 (s)	1439 (s)	1445 (vs)	1437 (vs)	-----	-----
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1427 (m)	1428 (m)	-----	-----	1422 (m)	1436 (m)
					1412 (sh)	
$\nu(\text{OBN})$	1387 (vs,br)	1383 (vs,br)	1413 (vs,br)	1416 (vs,br)	1395 (vs)	1399 (s)
					1372 (vs)	1364 (vs, br)
?	1349 (m)	1348 (m,sh)	1351 (m)	1351 (m)	-----	-----

fehlt in Analogie zu cyclischen Harnstoffen die entsprechende Amid-II-Bande im IR-Spektrum von $O(C_6H_5B-NH)_2C=O$ 14. Stattdessen tritt in 14 wie in den methylsubstituierten Verbindungen 11 und 13 eine Bande um 1470 cm^{-1} auf, die partiellen $\nu_{as}(CN_2)$ -Charakter besitzen könnte. Bei 17 und 18 wird dieser Bereich durch die starken Banden um 1515 und 1450 cm^{-1} überdeckt.

Die stärksten Banden der phenylsubstituierten Verbindungen 11 und 13 bis 15 liegen zwischen 1370 und 1420 cm^{-1} . Da in diesem Bereich keine Substituentenschwingungen zu erwarten sind, muß es sich dabei um eine Valenzschwingung des $O(B-N)_2C$ -Rings handeln. Nach der Lage sollten $\nu(BO)$ und $\nu(BN)$ daran beteiligt sein, weswegen die Bande mit $\nu(OBN)$ bezeichnet wird. Für die am N-Atom methylsubstituierten Verbindungen 11 und 13 ist sie um 1385 cm^{-1} gelegen. Bei den NH-Verbindungen 14 und 15 verschiebt sie sich um etwa 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Die Kopplung mit einer NH-Deformationsschwingung könnte dafür verantwortlich sein; ähnliche Kopplungseffekte sind von den Borazinen bekannt⁷²⁾. Für 17 und 18 findet man jeweils zwei sehr starke Banden bei 1385 und 1372 bzw. 1399 und 1364 cm^{-1} .

Beginnend mit einer mittelstarken Bande bei 1350 cm^{-1} , die meist nur als Schulter zu erkennen ist, findet sich bis 970 cm^{-1} eine große Zahl schwacher bis mittelstarker Banden. Kennzeichnend ist in diesem Bereich lediglich eine starke, nur bei den Thionen 13, 15 und 18 bei 1144 , 1110 bzw. 1096 cm^{-1} auftretende scharfe Thioamid-D-Bande. Wie bei den vergleichbaren cyclischen Thioharnstoffen sollte sie nicht von einer $\nu(C=S)$ -, sondern im wesentlichen von der $\nu_s(CN_2)$ -Schwingung herrühren. Wenn auch die $\nu(C=S)$ -Schwingung nicht lokalisiert werden kann, so ist doch die Thioamid-D-Bande für die $N_2C=S$ -Gruppe typisch und als indirekter Beweis für die cyclische Thioharnstoffstruktur der Heterocyclen 13, 15 und 18 anzusehen.

6.5. Experimenteller Teil zu den Abschnitten 6.1. bis 6.4.

Zur Herstellung des 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxans 3 wurden Triphenylboroxin 2 und Phenyl-bis(dimethylamino)boran 5 im Molverhältnis 1 : 3 in Toluol 90 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Bei allen Umsetzungen mit Harnstoffen und Thioharnstoffen wurde auf die Isolierung und Reinigung von 3 verzichtet und die frische toluolische Lösung eingesetzt (vgl. 4.2.).

Das bei den Reaktionen freiwerdende Dimethylamin wurde in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle aufgefangen. Zur Kontrolle des Reaktionsablaufs wurde es in überschüssige 2 n HCl eindestilliert und der "Überschuß mit 1 n NaOH gegen Methylrot zurücktitriert.

$O(C_6H_5B-NCH_3)_2C=O \cdot (CH_3)_2NH$ 10 nach Gl. (26)

Aus einer Lösung von 0,1 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol entsteht mit 8,8 g (0,1 mol) sym. Dimethylharnstoff bei 340 K unter Dimethylaminentwicklung ein Niederschlag, der abgefrittet, mit Toluol gewaschen und 4 Stunden lang bei Raumtemperatur an der Ölpumpe getrocknet wird. 17,4 g (54 % d. Th.) feinkristallines 10 werden erhalten (Fp = 446 - 447 K unter Zersetzung). Dimethylamin: 0,043 mol (acidimetrisch) freigesetzt.

$C_{17}H_{23}B_2N_3O_2$	Ber. 63,21 %C	7,18 %H	13,01 %N	3,35 %"freies B"
	Gef. 61,55 %C	7,52 %H	12,74 %N	3,46 %"freies B"

Massenspektrum: 70 eV, 300 K - Das Spektrum ist oberhalb m/e = 50 mit dem des freien Heterocyclus 11 identisch. Zusätzlich erscheinen Ionen bei m/e = 44 und 45 (Dimethylamin).

NMR-Spektren bei 300 K

δ^1H/ppm (in $DMSO_{d6}$)	7,7 (m), 7,4 (m) (C_6H_5); 6,73 (s, br) (NH);
	2,75 (s) ($CONCH_3$); 2,27 ($N(CH_3)_2$)
(in CH_2Cl_2)	7,7 (m), 7,4 (m), 6,65 (s, br), 2,95 (s),
	2,42 (s)

Integration	Ber. 4 : 6 : 1 : 6 : 6	Gef. 4,0 : 6,1 : 1,0 : 5,4
	: 5,7	(Abb. 13, S. 39)

$\delta^{11}B = 16$ ppm (9 %ig in CH_2Cl_2 - Hwb = 800 Hz)

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchlor)äthylen-Verrei-

bung - 3135 m, 3095 w, 3060 w, 3040 w, 3010 w, 2960 w, 2920 w, 2870 w, 1621 sh, 1612 vs, 1565 m, 1493 sh, 1484 sh, 1477 sh, 1458 s, 1431 sh, 1425 s, 1394 vs, 1349 s, 1316 m, 1266 w, 1244 w, 1224 w, 1192 w, 1182 m, 1174 m, 1159 w, 1131 m, 1083 m, 1071 w, 1046 m, 1031 m, 1021 m, 990 m, 961 w, 917 w, 898 m, 884 m, 872 w, 845 s, 789 m, 767 w, 761 w, 733 s, 713 sh, 707 s, 684 w, 671 m, 651 m, 625 w, 621 w (V/cm^{-1}) (Abb. 15, S. 41).

$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}-\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 11 nach Gl. (26)

Eine Lösung von 0,2 mol Diboroxan 3 in 100 ml Toluol wird mit 17,6 g (0,2 mol) sym. Dimethylharnstoff bis zur Beendigung der Dimethylaminentwicklung zum Sieden erhitzt (etwa 4 Tage). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelblich-trübes Öl zurück, das langsam kristallisiert. Im Hochvakuum entfernt man durch vorsichtiges Aufheizen Amin- und Toluolreste und destilliert das Reaktionsprodukt zur Reinigung zweimal bei 10^{-4} mbar und 410 K Badtemperatur. Es werden 49,9 g (90 % d. Th.) 11 erhalten. Die Substanz beginnt bereits während der Destillation in der Vorlage zu kristallisieren und schmilzt nach 24stündigem Stehen bei 356 - 359 K. Bei weiterem 8wöchigem Aufbewahren bei Raumtemperatur steigt der Schmelzpunkt auf 365 - 366 K an.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	64,83 %C	5,80 %H	10,08 %N	7,78 %B
(277,9)	Gef.	63,05 %C	6,07 %H	9,97 %N	7,80 %B

Massenspektrum: 70 eV, 293 K - 279, 278, 277, 276, 275 (11 %, 59 %, 100 %, 49 %, 11 % M^+ überlagert durch $\text{M}^+ - \text{H}$); 220 (5 %); 165 (6 %); 118 (5 %); 117 (17 %); 116 (48 %); 115 (12 %); 105 (9 %); 104 (6 %); 91 (10 % C_7H_7^+); 90 (5 %); 89 (42 %); 88 (29 %); 87 (8 %); 58 (16 %). Bei 138,5 und 139 erscheinen M^{++} und $(\text{M} - \text{H})^{++}$ mit 3 bzw. 2 % rel. Intensität. Durch Senken der Elektronenenergie auf 13,5 eV wird die H-Abspaltung aus M^+ unterdrückt und das Molekülion mit der erwarteten B_2 -Isotopenverteilung gefunden (Abb. 10, S. 35).

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 282 289 296

Konzentration $c_B/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$: 0,120 0,235 0,348

NMR-Spektren bei 300 K

$\delta^{11}\text{B} = 33,0 \text{ ppm}$ (15 %lg in CH_2Cl_2 - Hwb = 400 Hz)

$\delta^1\text{H/ppm}$ 7,7 (m), 7,4 (m) (C_6H_5); 3,23 (s) (NCH_3) (Abb. 11,
Integration Ber. 4 : 6 : 6 Gef. 7,1 : 10,6 : 10,6 S. 36)
 $\delta^{13}\text{C/ppm}$ 159,2 (s) ($\text{C}=\text{O}$); 133,8, 130,4, 127,6 (o-, p-, m-
 C_6H_5); 32,3 (NCH_3)

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3040 w, 3000 w, 2970 w, 2930 w, 2910 w, 1689 s, 1605 m, 1499 m, 1479 m, 1450 s, 1445 s, 1427 m, 1387 vs, br, 1349 m, 1332 sh, 1311 sh, 1250 w, 1212 w, sh, 1193 m, 1160w, 1140 m, 1078 w, 1044 w, 1030 w, 1019 m, 1010 w, 1000 m, 979 m, 904 w, 801 s, 796 s, 772 m, 765 s, 715 s, sh, 707 s, 685 w, 680m, 669 s, 661 s, 652 m, 645 sh, 636 w, 628 w, 621 w (cm^{-1}) (Abb. 12, S. 37).

$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B-NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 12 nach Gl. (26)

Eine Lösung von 0,125 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol wird mit 13,0 g (0,125 mol) sym. Dimethylthioharnstoff unter Rückfluß umgesetzt. Nach 24 Stunden sind 0,1 mol Dimethylamin entstanden (acidimetrisch). Beim Abkühlen trennt sich die Mischung in zwei Phasen, wovon eine über Nacht auskristallisiert. Der Niederschlag 12 wird abfiltriert, mit Toluol gewaschen und 8 Stunden lang bei Raumtemperatur an der Ölpumpe getrocknet. Man erhält 39,2 g (90 % d. Th.) 12, das bei 447 - 449 K unter Zersetzung schmilzt. Trotz guter Homogenisierung der Probe ergeben mehrere C,H,N-Analysen stark streuende, stets zu niedrige Werte. 2,75 % freies Bor werden gefunden (Ber. Gesamtborgehalt 6,38 %, freies Bor 3,19 % für die 1 : 1 Additionsverbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_3\text{OS}$) entsprechend einer Zusammensetzung $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B-NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}\cdot 1,14 (\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Massenspektrum: 70 eV, 293 K - Die Aufnahme zeigt neben den Ionen des freien Heterocyclus 13 Ionen bei m/e = 44 und 45 (Dimethylamin).

NMR-Spektren bei 300 K

$\delta^1\text{H/ppm}$ (in CH_2Cl_2) 7,6 (m), 7,3 (m) (C_6H_5); 3,28 (s) (CSNCH_3);
2,33 (s) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

(in DMSO_{d6}) 7,6 (m), 7,3 (m), 3,17 (s), 2,30 (s)

Weitere schwache Signale bei $\delta^1\text{H} = 7,17$ (s) und 2,92 sowie 2,83 ppm. Das NH-Signal kann wegen Rotationsseitenbanden nicht sicher zugeordnet werden (Abb. 13, S. 39).

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3091 m, 3020 sh, 2980 w, 1594 m, 1484 s, 1458 s, 1437 sh, 1394 vs, 1372 sh, 1355 m, 1325 m, 1297 m, 1266 sh, 1252 m, 1225 sh, 1214 m, 1185 w, 1238 m, 1229 sh, 1145 w, 1135 w, 1096 m, 1076 m, 1063 m, 1021 m, 1002 w, 983 m, 972 sh, 943 w, 929 m, 909 w, 895 m, 846 w, 829 w, 810 m, 769 m, 740 m, 730 m, 704 s, 697 sh, 683 m, 642 w, 638 m, 623 w ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) (Abb. 15. S. 41).

$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B-NCH}_3)_2\text{C=S}$ 13 nach Gl. (26)

Bei 390 K und 10^{-4} mbar wird das restliche Dimethylamin aus $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{B-NCH}_3)_2\text{C=S} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 12 entfernt. Die anschließende Sublimation unter den gleichen Bedingungen ergibt fast quantitativ das farblose 13, das bei 411 - 412 K schmilzt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{OS}$	Ber.	61,28 %C	5,49 %H	9,53 %N	7,36 %B
(294,0)	Gef.	61,07 %C	5,58 %H	9,36 %N	7,37 %B

Massenspektrum: 70 eV, 293 K - 312 (28 % M^+ von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$); 296, 295, 294, 293, 292, 291 (4 %, 18 %, 75 %, 100 %, 47 %, 6 % M^+ von 13 überlagert durch das Basision $\text{M}^+ - \text{H}$); 234, 233 (10 %, 5 %); 208 (5 %); 165, 164, 163 (9 %, 8 %, 5 %); 147 (5 %); 117, 116, 115 (7 %, 21 %, 6 %); 105, 104 (5 %, 9 %); 91 (10 %); 89, 88, 87 (22 %, 8 %, 7 %); 77 (6 %) (Abb. 10, S. 35). Das beim Einbringen der Probe ins Massenspektrometer gebildete Triphenylboroxin läßt sich nicht selektiv abdampfen, da 13 ähnlich flüchtig ist. IR-, NMR-Spektren und die Boranalyse belegen jedoch die Reinheit der Substanz.

NMR-Spektren bei 300 K

$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$ (in CDCl_3) 7,75 (m), 7,4 (m) (C_6H_5); 3,63 (s) (CH_3)

Integration Ber. 4 : 6 : 6 Gef. 4,4 : 6,5 : 6,4 (Abb. 11, S. 36)

$\delta^{11}\text{B} = 32 \text{ ppm}$ (18 %ig in CH_2Cl_2 - Hwb = 430 Hz)

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3050 w, 3030 w, 2980 w, 2940 w, 1595 m, 1491 m, 1471 s, 1457 m, 1428 m, 1383 vs, br, 1318 w, 1309 m, 1267 m, 1235 m, 1199 sh, 1182 w, 1156 m, 1123 w, 1109 vs, 1073 sh, 1064 m, 1036 w, 1022 w, 1010 m, 996 m, 961 m, 929 w, 777 m, 762 m, 754 m, 699 vs, 646 sh, 635 s, 620 m, 606 w ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) (Abb. 12, S. 37).

O(C₆H₅B-NH)₂C=O 14 nach Gl. (27)

Eine Lösung von 0,1 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol wird mit 6,0 g (0,1 mol) Harnstoff unter Rückfluß 12 Stunden lang gerührt. Die entstandene Festsubstanz gibt im Hochvakuum restliches Amin ab und wird dann bei 10⁻³ mbar und 400 - 420 K sublimiert. 20,2 g (81 % d. Th.) 14 werden in Form von farblosen Kristallen erhalten (Fp = 534 - 537 K unter Zersetzung).

C₁₃H₁₂B₂N₂O₂ Ber. 62,48 %C 4,84 %H 11,21 %N 8,66 %B
(249,9) Gef. 61,40 %C 5,01 %H 11,92 %N 8,68 %B

Massenspektrum: 70 eV, 320 K - 250 (100 % M⁺); 208 (8 %); 207 (20 %); 206 (13 %); 205 (6 %); 180 (8 %); 179 (5 %); 173 (8 %); 172 (5 %); 165 (12 %); 164 (35 %); 163 (18 %); 131 (5 %); 130 (13 %); 129 (7 %); 125 (7 % M⁺⁺); 105 (13 %); 104 (36 %); 103 (82 %); 102 (24 %); 87 (5 %); 78 (10 %); 77 (20 %); 76 (14 %); 52 (13 %); 51 (7 %) (Abb. 18, S. 47).

NMR-Spektren:

δ¹H/ppm (in DMSO_{d6}) 8,2 (m), 7,7 (m) (C₆H₅); 9,33 (s, br) (NH)
Integration Ber. 4 : 6 : 2 Gef. 2,5 : 3,8 : 0,9 (Abb. 17, S. 46)

δ¹¹B (in DMSO) Unter 370 K zu geringe Löslichkeit, bei
370 K: 31 - 32 ppm (Hwb = 1000 Hz),
420 K: 31 - 32 ppm (Hwb = 700 Hz)

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3419 m, 3236 m, 3138 w, 3080w, 3050 w, 1701 vs, 1603 m, 1570 w, 1504 m, 1466 m, 1445 vs, 1413 vs, br, 1351 m, 1335 m, 1290 w, 1272 s, 1236 m, 1185 w, 1163 w, 1101 w, 1078 sh, 1073 w, 1049 w, 1030 w, 1024 m, 998 w, 933 sh, 928 w, 873 m, 846 m, 786 w, 771 m, 764 w, 699 s, 688 m, 667 sh, 662 sh, 656 s, 626 m, 619 w, 568 w (ν̄/cm⁻¹) (Abb. 16, S. 45).

O(C₆H₅B-NH)₂C=S 15 nach Gl. (27)

Wie bei 14 werden 0,1 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol mit 7,6 g (0,1 mol) Thioharnstoff 12 Stunden lang unter Rückfluß umgesetzt. Das schwerlösliche Produkt wird unter den gleichen Bedingungen wie 14 sublimiert, wobei 17,6 g (66 % d. Th.) farbloses, kristallines 15 erhalten werden. Die Substanz schmilzt bei 486 - 487 K ohne Zersetzung.

$C_{13}H_{12}B_2N_2OS$	Ber.	58,67 %C	4,55 %H	10,54 %N	8,14 %B
(266,0)	Gef.	58,38 %C	4,90 %H	10,70 %N	8,15 %B

Massenspektrum: 70 eV, 320 K - 266 (100 % M^+); 233 (8 %); 164 (11 %); 163 (10 %); 133 (5 %); 133 (5 % M^{++}); 129 (91 %); 128 (23 %); 120 (18 %); 119 (5 %); 105 (6 %); 104 (20 %); 103 (24 %); 102 (9 %); 87 (5 %); 78 (6 %); 77 (20 %); 76 (11 %); 52 (8 %); 51 (5 %) (Abb. 18, S. 47).

NMR-Spektren (in $DMSO_{d6}$):

δ^1H/ppm	7,9 (m), 7,4 (m) (C_6H_6); 8,37 (s, br) (NH)
Integration	Ber. 4 : 6 : 2 Gef. 12,2 : 18,3 : 5,1 (Abb. 17, S. 46)
$\delta^{11}B/ppm$	11 17 19,5 21
Temperatur/K	298 403 423 443
Hwb/Hz	1800 600 430 300

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3396 m, 3221 m, 3050 w, 2930 w, 2850 w, 1597 m, 1541 s, br, 1495 m, 1437 vs, 1416 vs, br, 1351 m, 1319 m, 1300 m, 1289 m, 1214 sh, 1206 w, 1185 w, 1155 w, 1144 vs, 1068 w, 1046 w, 1025 m, 1020 sh, 996 w, 975 w, 925 w, 894 w, 848 w, 814 w, 793 sh, 786 m, 781 m, 775 w, 759 w, 712 s, 707 s, 692 sh, 641 s, 633 m, 625 m, 609 w, 583 w (cm^{-1}) (Abb. 16, S. 45).

$O((CH_3)_2NB-NCH_3)_2C=O$ 17 nach Gl. (28) und (29)

12,9 g (0,061 mol) Tris(dimethylamino)boroxin 4 und 26,6 g (0,183 mol) Tris(dimethylamino)boran 1 werden zusammen auf 370 K erhitzt und langsam wieder abgekühlt. Nach Zugabe von 15,7 g (0,178 mol) sym. Dimethylharnstoffs wird 6 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine immer dicker werdende Suspension entsteht, die gegen Ende fest erstarrt. Danach werden beim Erhitzen auf 420 K über 12 Stunden 0,305 mol Dimethylamin frei (acidimetrisch). Nach 3,5 g Vorlauf ergab die Destillation bei 20 mbar und 436 K 23,16 g (77 % d. Th.) 17 (Fp = 455 K).

Bricht man die Reaktionsphase bei Raumtemperatur unter sonst gleichen Bedingungen nach 3 Stunden ab und erhitzt etwa 60 Stunden lang auf 420 K, so werden nur 31 % der erwarteten Dimethylaminmenge freigesetzt, und die Ausbeute an 17 beträgt

nur 37 % d. Th..

$C_7H_{18}B_2N_4O_2$ Ber. 39,68 %C 8,56 %H 26,45 %N 10,20 %B
(211,9) Gef. 37,55 %C 8,64 %H 24,36 %N 10,69 %B
(Borbestimmung nach ³)).

Massenspektrum: 70 eV, 320 K - 213, 212, 211, 210 (10 %, 100 %, 61 %, 12 % M^+ überlagert durch $M^+ - H$); 197 (96 % $M^+ - CH_3$); 184, 183 (8 %, 6 %); 176 (8 %); 175 (6 %); 156, 155, 154, 153, 152 (16 %, 12 %, 56 %, 26 %, 5 % $M^+ - CH_3CN$ und $M^+ - CH_3CO$); 143 (7 %); 140, 139, 138 (43 %, 21 %, 5%); 132 (8 %); 127, 126 (18 %, 11 %); 113, 112 111, 110 (48 %, 27 %, 20 %, 9 %); 105 (6 %); 99, 98 (83 %, 23 %); 97 (11 %); 91 (11 %); 85, 84, 83, 82 (31 %, 14 %, 59 %, 16 %); 76,5, 76 (23 %, 10 %); 70, 69,5 (10 %, 5 %); 69, 68 (13 %, 8 %); 63, 62,5 (9 %, 4 %); 58 (7 %); 56, 55 (63 %, 15 %); 54 (9 %) (Abb. 20, S. 52).

NMR-Spektren (in $CDCl_3$):

δ^1H/ppm 3,00 (s) ($CONCH_3$); 2,73 (s) ($N(CH_3)_2$)

Integration Ber. 6 : 12 Gef. 2,3 : 4,2 (Abb. 19, S. 51)

$\delta^{13}C/ppm$ 162,1 (C=O); 37,3 ($N(CH_3)_2$); 31,8 (NCH_3)

Wie bei Ketonen zeigt der Carbonylkohlenstoff nur ein schwaches ^{13}C -NMR-Signal.

$\delta^{11}B = 23,2$ ppm (in CH_2Cl_2 - Hwb = 150 Hz).

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3100 w, 3000 sh, 2980 sh, 2920 m, 2880 m, 2790 w, 1675 s, 1647 sh, 1610 sh, 1511 s, br, 1453 s, 1422 m, 1412 sh, 1395 vs, 1372 vs, 1266 m, 1195 m, 1160 m, 1145 w, 1124 m, 1106 s, 1066 w, 1025 w, 957 w, br, 799 m, 782 m, 722 w, br, 707 w, 681 w, br, 665 m, 618 w, br ($\tilde{\nu}/cm^{-1}$). In Poly(trifluorchloräthylen) tritt die Bande bei 1610 cm^{-1} stärker hervor als in Nujol (Abb. 21, S. 53).

$O((CH_3)_2NB-NCH_3)_2C=S$ 18 nach Gl. (28) und 29)

12,6 g (0,059 mol) Tris(dimethylamino)boroxin und 25,8 g (0,181 mol) Tris(dimethylamino)boran werden 90 Minuten lang bei 360 K gehalten. Nach dem Abkühlen des Gemisches werden 12,5 g (0,120 mol) des im Reaktionsmedium unlöslichen, sym. Dimethylthioharnstoffs zugegeben (Herkunft EGA - Der Dimethylthioharnstoff wurde zuvor aus Aceton/Toluol umgelöst, die dabei

entstehenden Kristalle von einem Öl abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet). Im Verlauf mehrerer Tage entsteht eine feinverteilte Suspension, die der mit sym. Dimethylharnstoff gebildeten ähnelt. Die Reaktion wird nach zwei Wochen abgebrochen und das Gemisch 19 Stunden lang auf 420 K erhitzt. Dabei werden 0,187 mol Dimethylamin frei (78 % d. Th.). Aus dem Reaktionsgemisch wird im Vakuum zunächst überschüssiges 1 und dann 4 abdestilliert. Bei 380 - 405 K Badtemperatur und $5 \cdot 10^{-3}$ mbar geht eine gelbliche Flüssigkeit über, die in der Vorlage teilweise erstarrt (14,3 g). Ein braunes Glas bleibt im Destillationskolben zurück. Das Destillat löst sich langsam in Petroleumbenzin auf, und eine kristalline Substanz setzt sich am Boden ab. Nach der Abtrennung dieser Festschubstanz wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 378 K und 10^{-4} mbar redestilliert. Eine fast farblose Flüssigkeit wird erhalten, die langsam in der Vorlage von unten her zu kristallisieren beginnt. Die Destillation verläuft rückstands-frei. Das Destillat 18 (9,7 g/35 % d. Th.) ist nach 24 Stunden fast völlig kristallin, schmiert aber noch nach Wochen beim Zerdrücken der Kristalle. Weitere Reinigungsversuche wurden nicht unternommen.

$C_7H_{18}B_2N_4OS$	Ber.	36,88 %C	7,96 %H	24,58 %N
(228,0)	Gef.	36,06 %C	8,33 %H	23,73 %N

Massenspektrum: 70 eV, 290 K - 228 (100 % M^+); 215 (8 %); 212, 211, 210 (13 %, 10 %, 5%); 172, 171 (15 %, 4%); 104 (9 %); 99, 98 (22 %, 15 %); 88 (4 %); 85 (9 %); 83 (8 %); 74 (18 %); 73 (14 %); 72 (7 %); 71 (11 %); 70 (10 %); 69 (7 %); 67 (5 %); 56 (28 %); 55 (7%). Metastabile Ionen treten bei $m/e = 91,6$ und 57,1 auf (Abb. 20, S. 52).

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$):

δ^1H/ppm 3,28 (s) ($CSNCH_3$); 2,72 (s) ($N(CH_3)_2$)

Integration Ber. 6 : 12 Gef. 3,5 : 6,8 (Abb. 19, S. 51)

Zusätzlich treten schwache Signale bei 3,12 und 2,58 ppm auf.

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3080 w, 3000 w, 2920 m, 2870 m, 2860 sh, 2790 w, 1516 s, br, 1473 sh, 1464 s, br, 1436 m, 1411 sh, 1399 s, 1364 vs, br, 1314 m, 1276 sh, 1241 w, 1227 w, 1195 m, 1145 w,

1133 w, 1124 w, 1104 sh, 1096 s, 1080 m, 1066 m, 971 w, 912 w, 890 w, 817 w, 788 w, 758 w, 713 w, 705 m, 687 w, 671 w, 644 m, br, 612 w, br ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) (Abb. 21, S. 53).

Die 1 : 1 Additionsverbindung von Dimethylamin und Triphenylboroxin

Bei 273 K werden 5 g (0,016 mol) Triphenylboroxin in etwa 10 g wasserfreiem Dimethylamin gelöst. Der Aminüberschuß wird zunächst an der Wasserstrahl- und dann an der Ölpumpe abgezogen. Dabei bleibt ein farbloses Öl zurück, das über Nacht kristallisiert. Durch Umkristallisieren aus CCl_4 erhält man 5,4 g (95 % d. Th.) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Die Verbindung ist gegen Wasser unempfindlich und schmilzt bei 413 - 414 K.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{B}_3\text{NO}_3$	Ber.	67,31 %C	6,22 %H	3,93 %N
(356,9)	Gef.	67,0 %C	6,35 %H	4,0 %N

Das Massenspektrum stimmt bis auf die Ionen bei $m/e = 44$ und 45 (Dimethylamin) mit dem des Triphenylboroxins überein.

NMR-Spektrum (Abb. 14, S. 40):

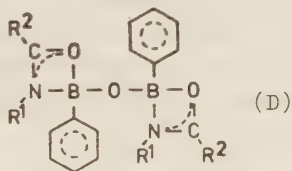
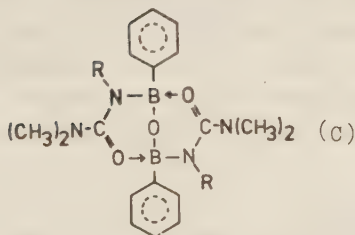
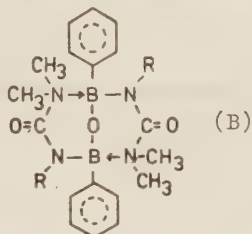
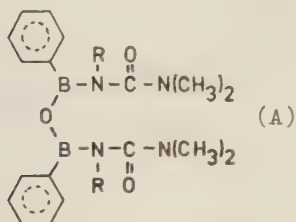
$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$ 7,9 (m), 7,3 (m) (C_6H_5); 3,2 (s, br) (NH); 2,43 (s, br) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

Integration Ber. 6 : 9 : 1 : 6 Gef. 5,1 : 8,5 : 0,8 : 5,0

IR-Spektrum: Als KBr-Preßling - 3236 m, 3080 sh, 3070 sh, 3060 m, 3020 m, 2960 w, 1595 m, 1566 w, 1500 sh, 1488 m, 1460 s, 1448 sh, 1440 vs, 1429 sh, 1414 sh, 1403 vs, 1340 s, 1330 s, 1289 s, 1271 vs, 1248 vs, 1195 m, 1175 w, 1149 w, 1121 m, 1100 m, 1065 m, 1046 w, 1027 m, 1020 m, 983 sh, 969 m, 923 w, 904 m, 880 sh, 853 m, br, 779 w, 773 w, 758 w, 749 s, 715 s, 702 vs, 674 s, 656 w, 622 w, 605 w, 596 m, 580 s ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) (Abb. 14, S. 40).

7. Die Verknüpfung der 1,3-Diphenyldiboroxan-1,3-diyl-
Gruppe mit zwei Harnstoff- oder Amidresten

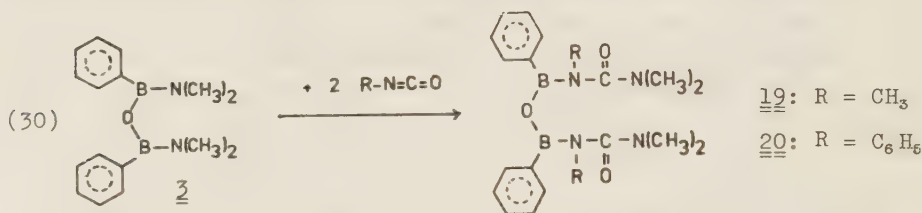
Bei der Aminoborierung von Isocyanaten $R-N=C=O$ mit dem Diboroxan 3 ist nach dem Reaktionsschema (24) (S. 31) die Bildung von 1,3-Diureido-1,3-diphenyldiboroxanen (A) zu erwarten (vgl. Gl. (30), S. 72). Die Boratome in (A) können intramolekular koordinativ abgesättigt werden, wobei Molekülstrukturen wie (B) mit $N \rightarrow B$ -oder wie (C) mit $O \rightarrow B$ -Koordination entstehen können.



Neben den Bicyclen (B) und (C) und deren borotropen Isomeren (vgl. Abschnitt 5.) sind Molekülstrukturen wie (D) mit viergliedrigen Ringen, aber auch intermolekulare koordinative Verknüpfungen denkbar. Ein Vergleich mit Verbindungen, die statt der Harnstoffreste von (A) Amidgruppen enthalten, sollte die Klärung des Isomerieproblems erleichtern; denn hierbei ist nur die $O \rightarrow B$ -Koordination wie in (C), nicht aber die $N \rightarrow B$ -Koordination wie in (B) möglich. Auch diese 1,3-Diamido-1,3-diphenyldiboroxane könnten aus dem Diboroxan 3 zugänglich sein, wenn es gelingt, statt der Dimethylaminogruppen von 3 Amidreste einzuführen.

7.1. Die Aminoborierung von Isocyanaten mit dem Diboroxan 3

Gibt man zu einer toluolischen Lösung von Diboroxan 3 Methyl- oder Phenylisocyanat im Molverhältnis 1 : 2 und erhitzt zum Sieden, fallen innerhalb einer Stunde farblose, kristalline Substanzen aus. Deren Elementaranalysen und Massenspektren (Abb. 22, S. 73)) (M^+ bei $m/e = 394$ bzw. 518) entsprechen einem doppelten Einschub der beiden Isocyanate in die BN-Bindungen von 3 nach der Gleichung (30). Eine entsprechende Umsetzung gelingt mit tert.-Butylisocyanat oder Phenylisothiocyanat unter vergleichbaren Bedingungen nicht.



Die relativ geringe Empfindlichkeit der Produkte 19 und 20 gegenüber Luftfeuchtigkeit deutet auf Molekülstrukturen mit vierbindigen Boratomen hin. In feuchten Lösungsmitteln oder in Methanol zersetzen sie sich dagegen rasch. Die dabei entstehenden substituierten Harnstoffe wurden ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Zu den Molekülstrukturen von 19 und 20 vgl. Abschnitt 7.3.

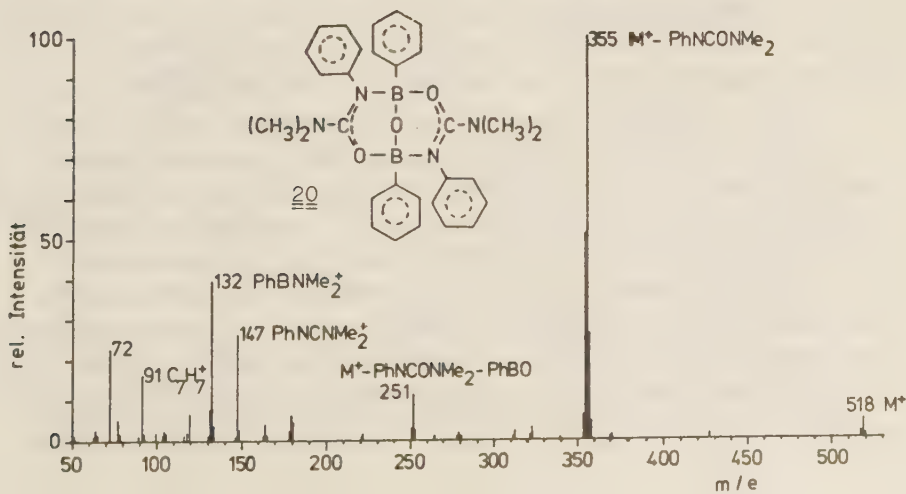
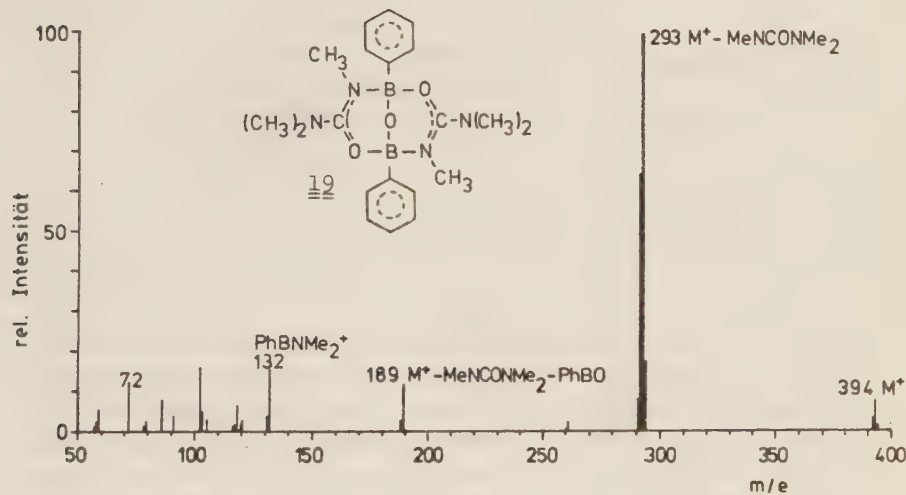
7.2. Synthesewege zu den 1,3-Diamido-1,3-diphenyldiboroxanen

Die direkte Substitution der Dimethylaminogruppen von 3 durch Amide sollte analog den Umaminierungen mit sekundären Aminen (vgl. Abschn. 4.2.) unter Dimethylaminentwicklung zu den bislang unbekannten 1,3-Diamido-1,3-diphenyldiboroxanen führen. Als Beispiel für Amide aliphatischer Carbonsäuren werden N-Methylformamid und N-Methylacetamid, als Vertreter der aromatischen Carbonsäureamide N-Methylbenzamid eingesetzt.

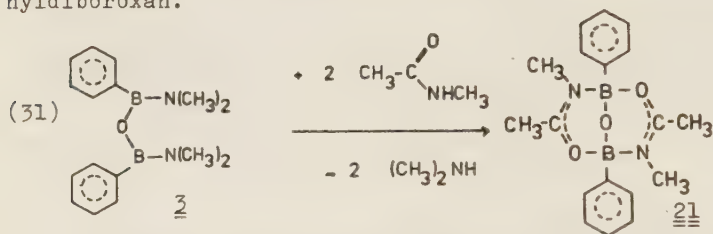
Erhitzt man eine toluolische Lösung von Diboroxan 3 und N-Methylacetamid im Molverhältnis 1 : 2 zum Sieden, entstehen innerhalb von sechs Stunden 0,82 mol Dimethylamin pro mol eingesetztem 3. Dabei bildet sich in der Reaktionslösung eine feine

Abbildung 22:

Die Massenspektren der Ureidodiboroxane 19 und 20 (MS-Listen S. 89 und 90)



Trübung. Im weiteren Verlauf fällt eine farblose, kristalline Substanz 21 aus. Nach drei Tagen ist die Dimethylaminentwicklung mit insgesamt 1,66 mol pro mol eingesetztem 3 beendet. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum von 21 (Abb. 23) entsprechen dem nach Gl. (31) erwarteten 1,3-Di(N-methylacetamido)-1,3-diphenyldiboroxan.



(zur bicyclischen Molekülstruktur von 21 vgl. Abschnitt 7.3.)

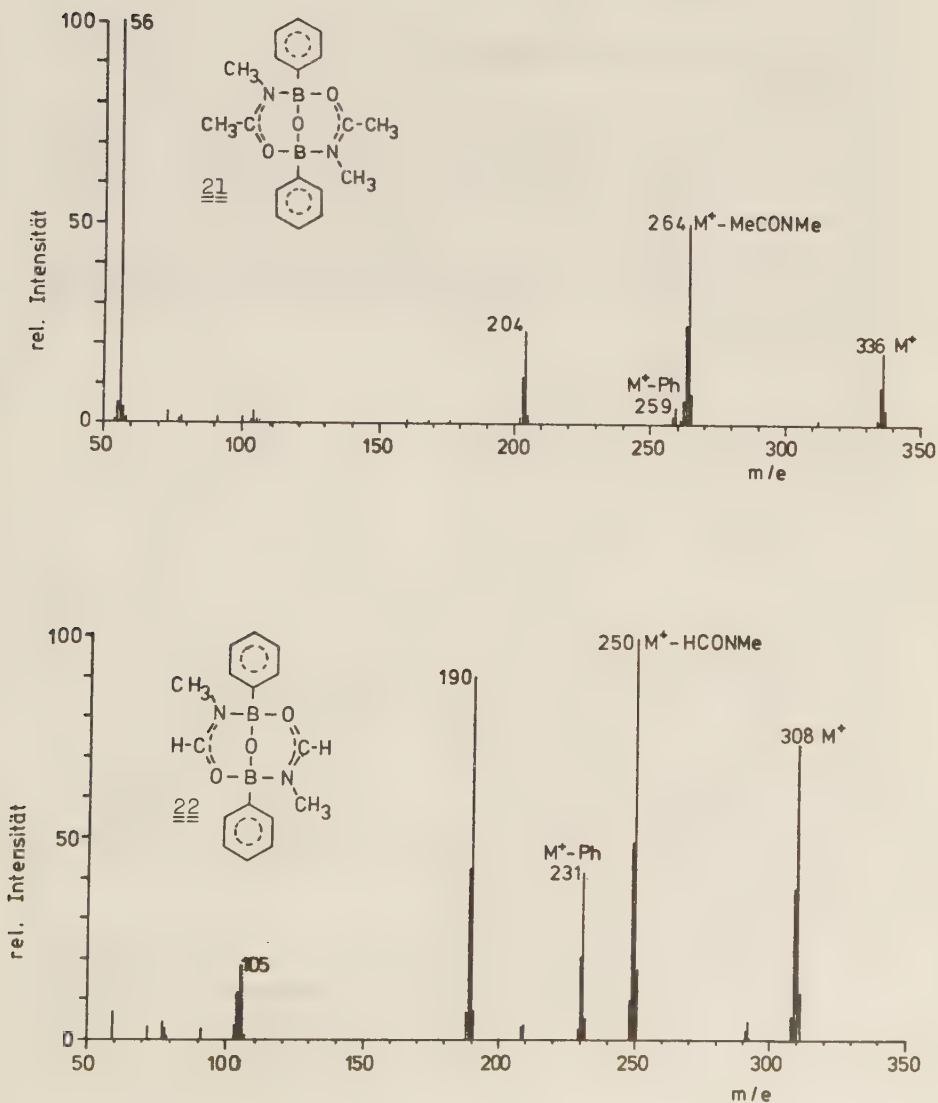
Setzt man statt N-Methylacetamid das N-Methylformamid unter den gleichen Bedingungen mit dem Diboroxan 3 um, entsteht auch nach mehrtägigem Erhitzen nur 1 mol Dimethylamin pro mol 3. Das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsgemisch erstarrt glasartig und enthält nach dem Massenspektrum weder das gewünschte 1,3-Di(N-methylformamido)-1,3-diphenyldiboroxan 22 noch ein halb-substituiertes Produkt (vgl. Abschnitt 8.1.).

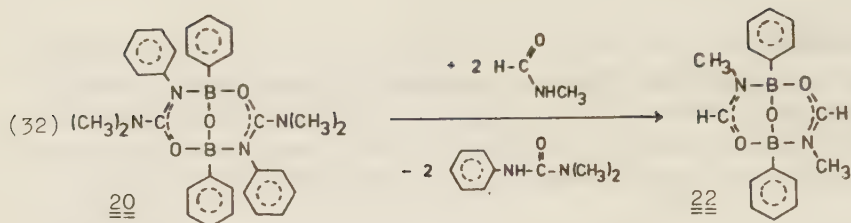
Aus N-Methylbenzamid und Diboroxan 3 wird in siedendem Toluol überhaupt kein Dimethylamin freigesetzt. Von den drei eingesetzten Amiden ergibt somit nur das N-Methylacetamid durch direkte Umsetzung mit 3 das gewünschte Diamidodiboroxan.

Das Formamidoderivat 22 kann jedoch über den Umweg der Isocyanateinschiebung (Aminoborierung) aus 3 gewonnen werden. Setzt man nämlich das Diureidodiboroxan 20 mit einem Überschuß an N-Methylformamid in der Siedehitze um, reagiert es glatt unter Austausch der Harnstoffreste gegen die Amidgruppe nach Gl. (32). Die Abtrennung des N,N-Dimethyl-N'-phenylharnstoffs aufgrund seiner geringen Löslichkeit in CH_2Cl_2 gelingt nur unvollkommen. 22 ist jedoch so wenig flüchtig, daß der Harnstoff bei 10^{-4} mbar und 370 K selektiv absublimiert werden kann.

Abbildung 23:

Die Massenspektren der Diamidodiboroxane 21 und 22 (MS-Listen S. 91 und 92).





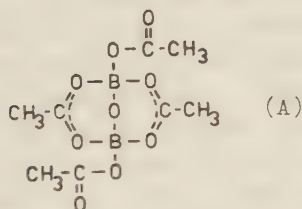
(Zu den bicyclischen Molekülstrukturen von 20 und 22 vgl. Abschnitt 7.3.)

Wie die Ureidodiboroxane 19 und 20 sind die Amidoverbindungen 21 und 22 gegen Luftfeuchtigkeit relativ unempfindlich. 21 ergibt sogar nach mehreren Stunden Kontakt mit der Luft als KBr-Preßling das IR-Spektrum der unzersetzten Substanz, während aus 22 unter den gleichen Bedingungen Triphenylboroxin und N-Methylformamid entsteht.

7.3. Die Molekülstrukturen der Ureido- und Amidodiboroxane 19 bis 22

Von den Diboroxanen 19 und 21 liegen ^{11}B -NMR-Spektren vor. Die fast identischen Chemischen Verschiebungen von $\delta^{11}\text{B} = 3,0$ und $3,1$ ppm im Bereich von vierbindigem Bor lassen vermuten, daß in beiden Verbindungen die Boratome gleich koordiniert sind. Da in der Amidoverbindung 21 nur $\text{O} \rightarrow \text{B}$ - nicht aber $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordinat ion möglich ist (vgl. S. 71), spricht das ^{11}B -NMR-Ergebnis für $\text{O} \rightarrow \text{B}$ -Koordinat ion im Diureidodiboroxan 19. Übereinstimmend damit erweist sich bei Additionsverbindungen von Harnstoffen mit BF_3 der Carbonylsauerstoff im Vergleich zu den amidischen Stickstof fen als stärkerer Donor^{58,71,73}).

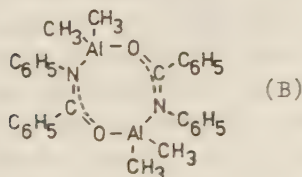
Mit $\delta^{11}\text{B} = 1,1$ ppm findet man das Resonanzsignal von Tetrakis(acetyloxy)diboroxan⁷⁴) im selben Bereich wie die von 19 und 21. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Substanz beweist



die bicyclische Molekülstruktur (A) mit zwei verschieden gebundenen Acetatresten⁷⁵), die schon aufgrund von IR- und Raman-Spektren gefordert wurde¹³). Während man in den exocyclischen Acetatresten zwischen CO-Einfach- und CO-Doppelbindung unterscheiden

kann, nehmen die CO-Abstände in den Brücken mittlere Werte an.

Die CO- und CN-Abstände im Al-substituierten Amid (B)



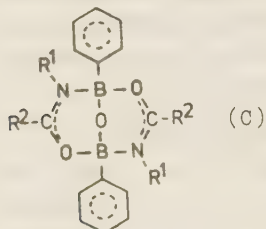
deuten auf einen ähnlichen Bindungsausgleich hin. Obwohl in der Publikation der Röntgenstrukturanalyse⁷⁶) die Formulierung $((\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{OCC}_6\text{H}_5=\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ benutzt wird, besitzt die CO-Bindung erheblichen Doppelbindungscharakter. Deshalb wird eine starke Bande bei 1550 cm^{-1} im IR-Spek-

trum von (B) weder der $\nu(\text{C}=\text{N})$ - noch der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zugeordnet, sondern als $\nu(\text{OCN})$ -Schwingung gedeutet^{76,77}).

Tabelle 3: IR-Zuordnung der Verbindungen 19 bis 22 mit der Molekülstruktur (C) im Bereich von 1500 bis 1700 cm^{-1} . Phenylbanden wurden nicht berücksichtigt. Zum Vergleich sind Amid-I-Banden von Amiden und Harnstoffen aufgeführt (als kapillare Filme oder als Nujol-Verreibungen aufgenommen).

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				$\nu(\text{OCN})$	$\nu(\text{CN})$		Amid-I
<u>19</u>	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$		1586	1515	$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$	1636 ⁽⁷¹⁾
<u>20</u>	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$		1553	1524	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HNCON}(\text{CH}_3)_2$	1637 ⁽⁷⁸⁾
<u>21</u>	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^2 = \text{CH}_3$		1616	--	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	1653 ⁽⁶⁸⁾
<u>22</u>	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^2 = \text{H}$		1653	--	HCONHCH_3	1666 ⁽⁷⁹⁾

Die IR-Spektren von 19 bis 22 (Abb. 24 und 25) entsprechen einer zu (A) und (B) (S. 77) analogen Molekülstruktur (C). Wie bei (B) werden statt der Amid-I-Banden von freien Amiden und Harnstoffen sehr starke Banden bei teilweise erheblich kleineren Wellenzahlen gefunden (Tab. 3). Sie werden, dem Vorgehen⁽⁷⁶⁾ bei (B) folgend, als $\nu(\text{OCN})$ -Bande zugeordnet. Weder die in den Verbindungen 19 und 20 mögliche $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination noch Molekülstrukturen mit freien Amid- oder Harnstoffresten und dreibindigem Bor können solche tieffrequenten Verschiebungen hervorrufen. Darüber hinaus besitzen die Ureidodiboroxane 19 und 20 eine zweite starke Bande bei etwa 1520 cm^{-1} , die in den Amidverbindungen 21 und 22 fehlt. Im selben Bereich findet man auch bei freien tert. Harnstoffen eine starke Bande, die zumindest partiell von der Valenzschwingung der amidischen CN-Bindung stammt (vgl. Abschnitt 6.4.2.). Sie wird deshalb bei 19 und 20 als exocyclische $\nu(\text{CN})$ -Bande gedeutet.



Neben der bicyclischen Molekülstruktur (C) sind auch solche mit viergliedrigen Ringen (D) (S. 81) sowie intermolekulare koordinative OCN-Brücken denkbar. Gegen die Molekülstruktur (D) spricht einerseits die thermische Beständigkeit der Verbin-

Abbildung 24:

Die IR-Spektren der Ureidodiboroxane 19 und 20 - von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen)- sonst als Nujol-Verreibung (IR-Listen S. 89 und 90).

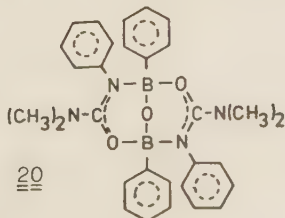
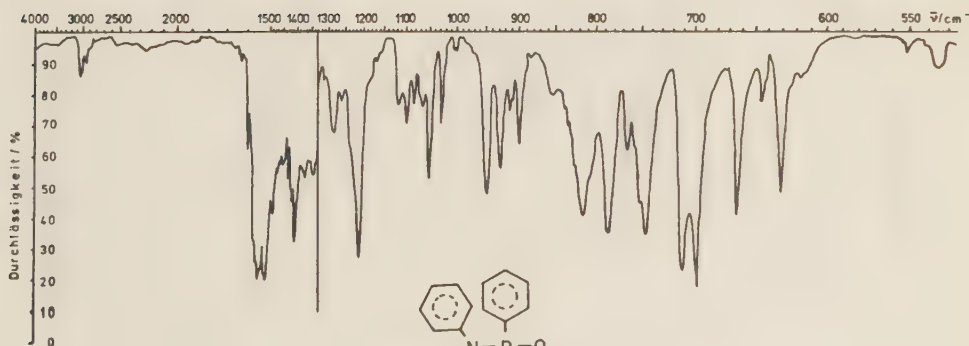
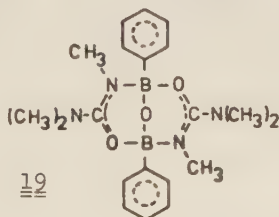
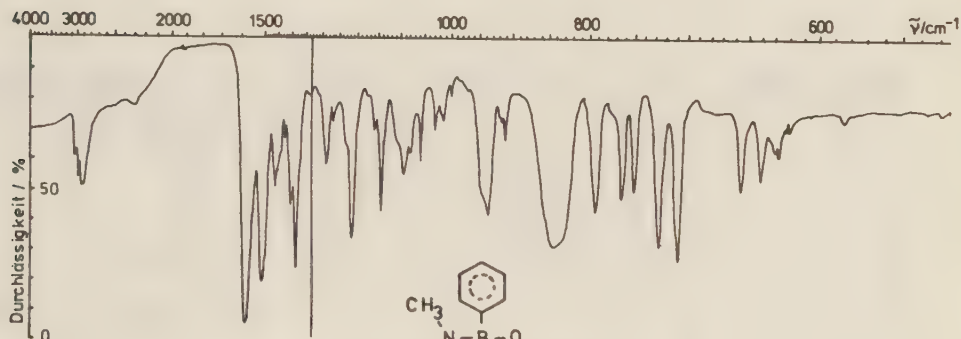
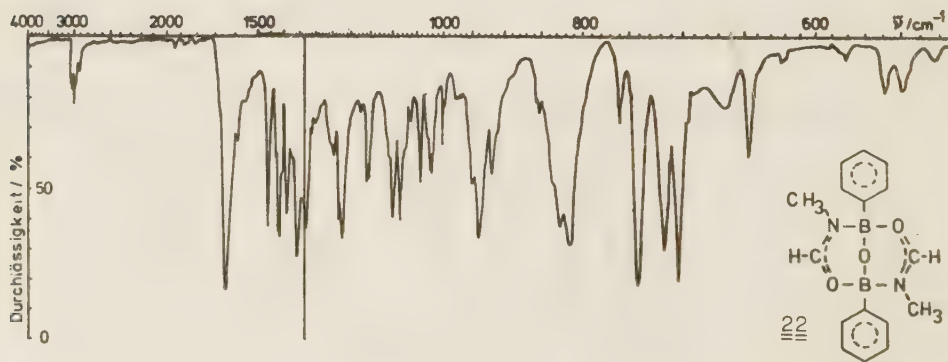
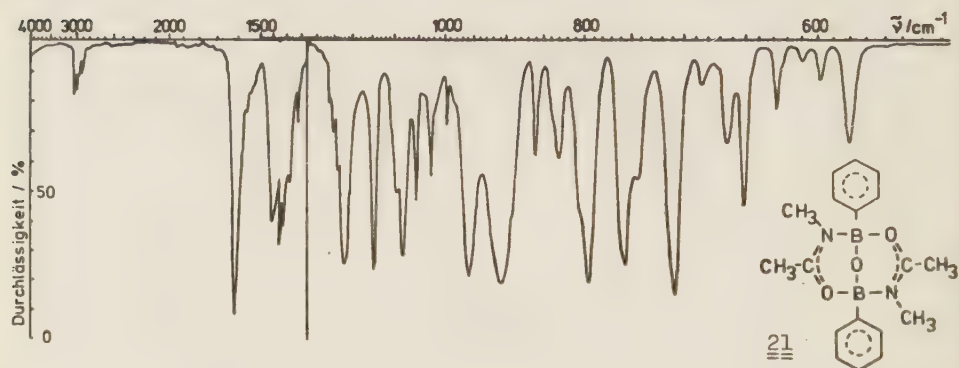
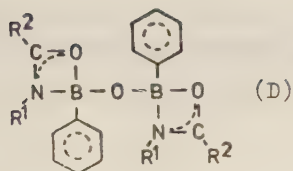


Abbildung 25:

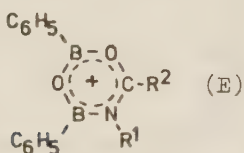
Die IR-Spektren der Amidodiboroxane 21 und 22 - von 4000 bis 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen)-sonst als Nujol-Verreibung (IR-Listen S. 91 und 92).





dungen und zum zweiten das massenspektroskopische Verhalten. Bei allen Diboroxanen 19 bis 22 entsteht ein charakteristisches starkes Ion durch die Abspaltung eines Amido- bzw. Ureidorests aus dem bei

allen vier Verbindungen auftretenden Molekülion. Von einer Struktur (D) sollte man eher eine Spaltung innerhalb der B-O-B-Gruppe erwarten, die zu kleineren Bruchstücken mit nur einem Boratom führen müßte. Die hohe relative Intensität der Fragmente



($M - R^1 N(C=O)R^2$)⁺ deutet auf eine besondere Stabilisierung hin, wie sie aus der cyclischen Ionenstruktur (E) resultieren könnte. Weitere Bruchstücke sind in den Abbildungen 22 und 23 versuchsweise zugeordnet.

Die bisher bekannten 1,3-Diamidodiboroxane zeigen ein analoges Fragmentierungsverhalten¹⁶⁾.

Die Entscheidung darüber, ob neben intra- auch intermolekulare Verknüpfungen vorliegen, sollte sich zumindest für den gelösten Zustand aus kryoskopischen Molmassenbestimmungen ergeben. Für 19 wurde in Benzol die relative Molmasse des monomeren Moleküls gefunden. Die Löslichkeit von 20 bis 22 in Benzol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln ist jedoch für eine solche Bestimmung zu gering.

Die Integrationsverhältnisse in den ¹H-NMR-Spektren von 19 bis 22 stimmen mit den geforderten Zusammensetzungen überein (Abb. 26 und 27). Die Signale der borgebundenen NCH₃-Gruppen sind gegenüber den freien Amid- und Harnstoffen geringfügig zu höherem Feld verschoben, während die Signalverschiebungen infolge der Borylierung bei den anderen Resten keinen übereinstimmenden Gang erkennen lassen (Tabelle 4, S. 84). Von 21 wurden außer in reinem CD₂Cl₂ auch ¹H-NMR-Spektren unter Zusatz von Pyridin aufgenommen. Es treten keine Signalverschiebungen auf, die sich durch eine Verdrängung des Carbonylsauerstoffs am Bor durch die Base ergeben müßten. Dieses Verhalten weist

Abbildung 26: Die ^1H -NMR-Spektren der Ureidodiboroxane 19 und 20 - aufgenommen in CDCl_3 bzw. CD_2Cl_2 (NMR-Listen S. 89 und 90).

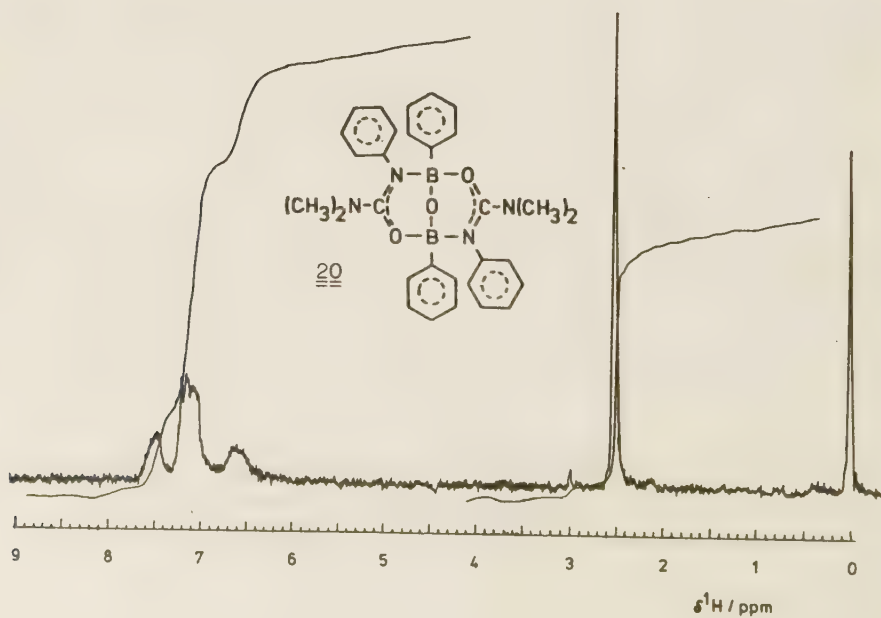
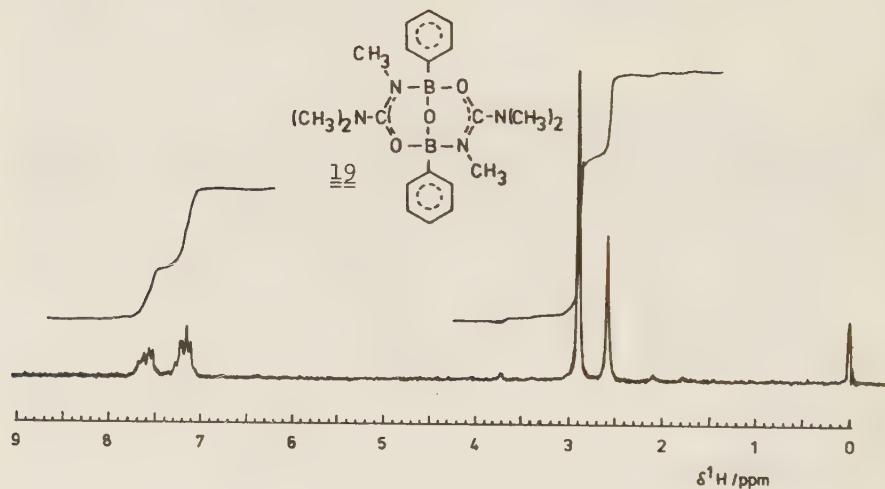


Abbildung 27:

Die ^1H -NMR-Spektren der Amidodiboroxane 21 und 22 - aufgenommen in CD_2Cl_2 bzw. CDCl_3 (NMR-Listen S. 91 und 92).

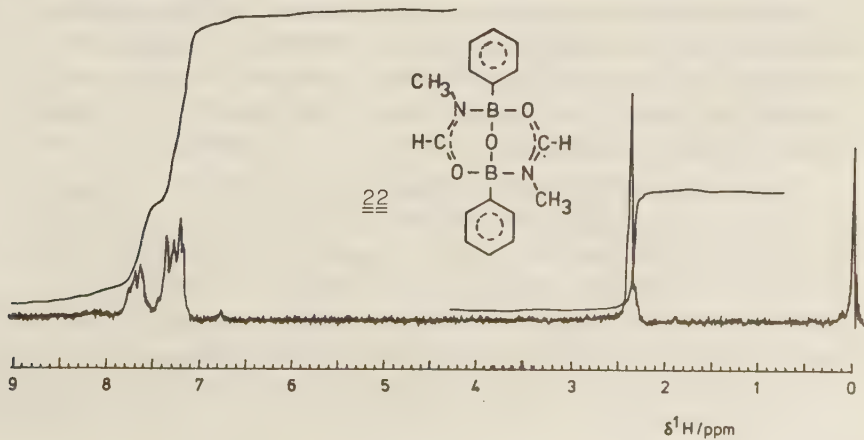
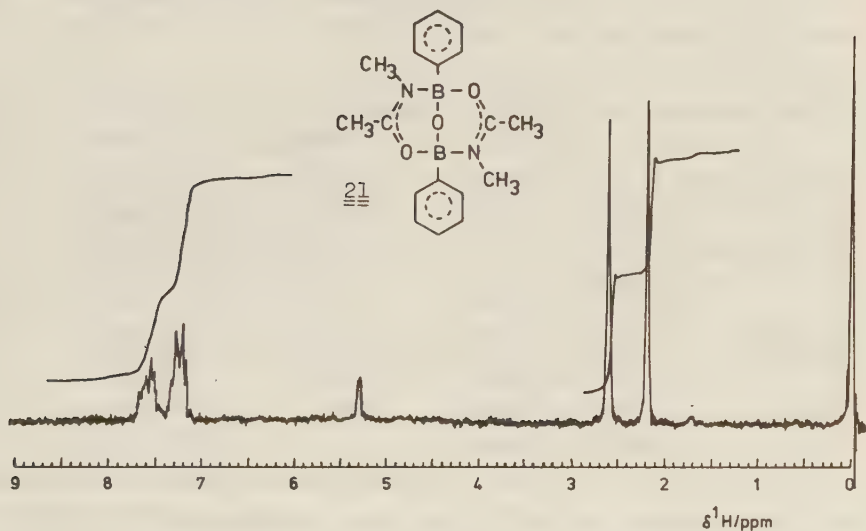
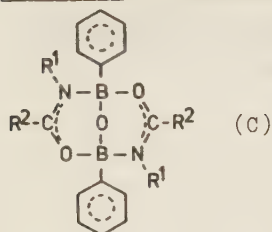


Tabelle 4: ^1H -Chemische Verschiebungen der Substituenten R^1



und R^2 an den Amido- und Ureidodiboroxanen (C). Zum Vergleich werden die $\delta^1\text{H}$ -Werte der entsprechenden Substituenten in den freien Amiden und Harnstoffen aufgeführt. Bis auf 20 und 21, die nur in CD_2Cl_2 genügend löslich sind, wurden alle Sub-

stanzen in Deuteriochloroform aufgenommen.

	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^2 =$	
<u>19</u>	2,60 ppm	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,92 ppm
$(\text{CH}_3)_2\text{NCONHCH}_3$	2,75 ppm	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,88 ppm
<u>20</u>	--	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,53 ppm
$(\text{CH}_3)_2\text{NCONHC}_6\text{H}_5$	--	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,97 ppm
<u>21</u>	2,67 ppm	CH_3	2,20 ppm
$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	2,79 ppm	CH_3	2,00 ppm
<u>22</u>	2,67 ppm	H	7,90 ppm
HCONHCH_3	(trans) 2,77 ppm	H	8,07 ppm
	(cis) 2,87 ppm		

auf eine ungewöhnlich stabile Carbonyl-Bor-Bindung hin, die auf dem IR-spektroskopisch gefolgerten Bindungsausgleich in der OCN-Brücke beruhen sollte. In die gleiche Richtung deuten Einflüsse des Lösungsmittels Benzol auf die ^1H -NMR-Spektren von 21 und 22, die in Abschnitt 8.3. diskutiert werden. Von der Verbindung 19 liegt ein ^{13}C -NMR-Spektrum vor, das der geforderten Struktur entspricht (vgl. Abschnitt 7.5.). Das Signal des Carbonylkohlenstoffs ist relativ schwach.

Bemerkenswert sind die Phenylsignale von 20. Während bei 19, 21 und 22 zwei Multipletts bei 7,6 und 7,2 ppm im Verhältnis 2 : 3 beobachtet werden, zeigt 20 drei schlecht aufgelöste Multipletts bei 7,5, 7,1 und 6,6 ppm. Die Integration ergibt keine leicht deutbaren Verhältnisse. Der Grund für die Hochfeldverschiebung eines Teils der Phenylprotonen auf 6,6 ppm ist nicht bekannt. Eine weitere Besonderheit der Verbindung 20

ist ihr Lösungsverhalten in CH_2Cl_2 . Das bei der Synthese aus Toluol ausgefallene Pulver löst sich zunächst in CH_2Cl_2 recht gut. Nach einigen Minuten jedoch fallen große, schön ausgebildete Kristalle aus, die beim Trocknen im Vakuum langsam wieder zerfallen. Offensichtlich kristallisiert 20 zusammen mit Dichlormethan aus.

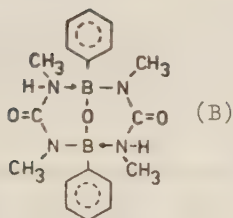
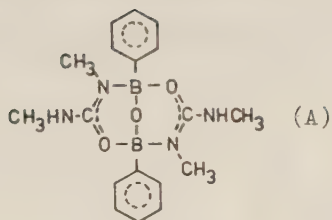
7.4. Die Reaktion von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on 11 mit sym. Dimethylharnstoff

Im Verlauf der Untersuchungen an den bisborylierten Harnstoffen (Abschnitt 6.) sollte geklärt werden, ob der Harnstoffrest im Ring zu Austauschreaktionen mit freiem Harnstoff befähigt ist. Eine solche Austauschreaktion, beispielsweise zwischen 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on 11 und sym. Dimethylharnstoff würde zwar wieder die gleichen Substanzen ergeben, könnte aber NMR-spektroskopisch nachweisbar sein. Wenn der Vorgang genügend schnell ablief, wären nicht mehr die getrennten Methylsignale, sondern nur noch ein einziges mittleres Signal zu beobachten. Der Heterocyclus 11 und sym. Dimethylharnstoff wurden deshalb zusammen in CDCl_3 gelöst. Beim Versuch, das ^1H -NMR-Spektrum zu registrieren, fiel jedoch eine kristalline Substanz aus, die durch Erwärmung nicht wieder gelöst werden konnte.

Zur Isolierung dieser neuen Substanz wurden 11 und der sym. Dimethylharnstoff im Molverhältnis 1 : 1 in einem Gemisch aus Benzol und CH_2Cl_2 gelöst. Nach einiger Zeit fiel, wie vorher im NMR-Rohr, eine kristalline Substanz 23 aus, die abgetrennt und im Vakuum getrocknet wurde. Sie enthält nach der Boranalyse die Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 1 : 1; die C,H,N-Analysen streuen stark und sind deshalb unbrauchbar. Im Massenspektrum von 23 findet man bis 370 K nur schwach die Molekülionen von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$ und $\text{O}=\text{C}(\text{NHCH}_3)_2$ als Verunreinigungen, die jedoch nach kurzer Zeit verschwinden. Erst bei etwa 400 K (Fp von 23 = 409 K unter Zersetzung) entsteht ein starker Ionenstrom, und ein Mischspektrum von 11 und Dimethylharnstoff wird registriert. Die Verbindung 23 zerfällt demnach beim Schmelzen und Verdampfen wieder in die Ausgangskomponenten, die einzeln bereits bei 300 K zur Aufnahme ihrer Massenspektren ausreichend flüchtig sind.

Die Verbindung 23 ist in den meisten aprotischen Lösungsmitteln unlöslich, so daß eine NMR-Aufnahme nur in CH_2Cl_2 gelang. Selbst in einer gesättigten Lösung ist die Konzentration so gering, daß nur Methyl- und Phenyl- nicht aber die vermutlich breiten NH-Signale auffindbar sind. Ein schmales und ein breiteres Methylsignal werden gefunden (Abb. 28), von denen das erstere mit $\delta^1\text{H} = 3,23$ ppm vom freien Heterocyclus 11 stammt (vgl. Tab. 1, S. 56). Das breitere Signal, das etwas größere Intensität besitzt, liegt mit 2,7 ppm im Bereich des sym. Dimethylharnstoffs ($\delta^1\text{H} = 2,73$ ppm in CDCl_3). Der Harnstoff zeigt allein vermessen zwar ein Doublett mit $J_{\text{HNCH}} = 5$ Hz; bei der Zugabe von Triphenylboroxin fällt es jedoch zu einem breiten Singulett zusammen. Die Tatsache, daß in der Lösung von 23 bei 2,7 ppm ein breites Singulett und kein Doublett auftritt, spricht demnach nicht gegen die Anwesenheit von Dimethylharnstoff, sondern wäre mit Verunreinigung durch hydrolytisch gebildetes Triphenylboroxin zu erklären. Die Verbindung zerfällt somit beim Lösen wie auch schon beim Verdampfen im Massenspektrometer in die Ausgangsverbindungen.

Das IR-Spektrum beweist jedoch, daß es sich beim festen 23 nicht um ein Gemisch aus 11 und Dimethylharnstoff handeln kann. Die charakteristisch hochfrequente Bande von 11 bei 1689 cm^{-1} fehlt, und da nur eine sehr starke Bande im Bereich der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung bei 1629 cm^{-1} auftritt, sollten beide Harnstoffreste gleichartig gebunden sein. Ähnlich wie beim Bicyclus 19 (vgl. Tab. 3, S. 78) wird eine weitere starke Bande bei 1529 cm^{-1} gefunden. Deshalb kann man eine zu 19 analoge bicyclische Molekülstruktur (A) mit vierbindigem Bor und $\text{O} \rightarrow \text{B}$ -Koordination formulieren, die auch die relativ geringe Empfindlichkeit von 23 gegenüber Luftfeuchtigkeit erklärt. Die Bande bei 1629 cm^{-1} wäre dann als $\nu(\text{OCN})$ - und die bei 1529 cm^{-1} als exocyclische $\nu(\text{CN})$ -Bande zu deuten. Außerdem treten bei 1605 cm^{-1} eine schwächere Phenylbande und bei 1567 und 1558 cm^{-1} schwache Banden auf, die vermutlich auf $\delta(\text{NH})$ -Schwingungen zurückzuführen sind. Bei 3440 , 3310 und 3215 cm^{-1} werden $\nu(\text{NH})$ -Banden gefunden, von denen die letzten beiden breit sind und deshalb von NH-Grup-



pen in Wasserstoffbrücken stammen müssen, während die scharfe Bande bei 3440 cm^{-1} auf freie NH-Gruppen hinweist⁴⁷⁾. Gerade das Auftreten dieser Bande spricht gegen eine ebenfalls denkbare Molekülstruktur (B) mit $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination. Die Untersuchung der Dimethylamin-Additionsverbindungen von 11, 13 und Triphenylboroxin (vgl. S. 42) hat gezeigt, daß durch die $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination die freie $\nu(\text{NH})$ -Bande zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird.

Vorbehaltlich der Unsicherheit, mit der eine Strukturdiskussion allein aus dem IR-Spektrum heraus behaftet sein muß, kann also die Umsetzung von 11 mit Dimethylharnstoff als Gleichgewicht (33) formuliert werden.

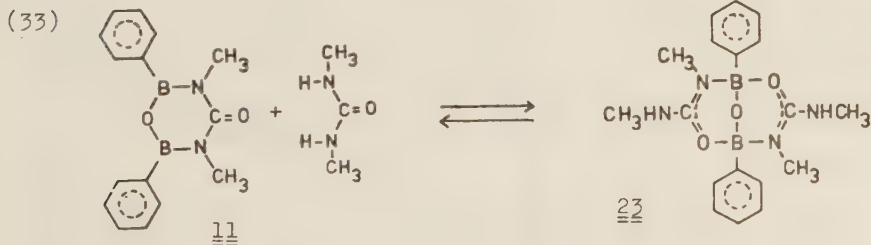
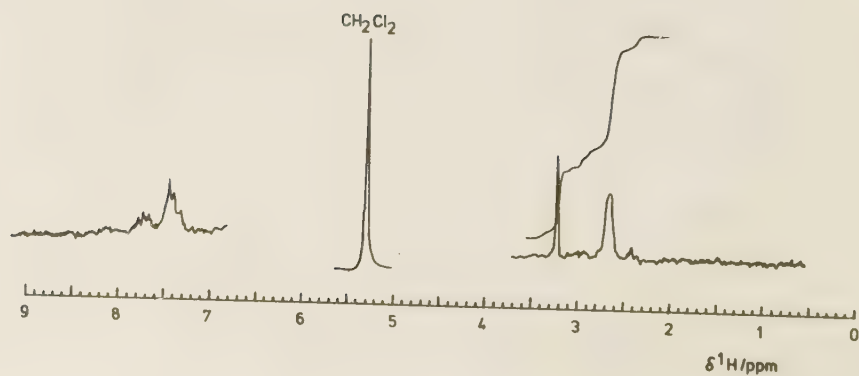
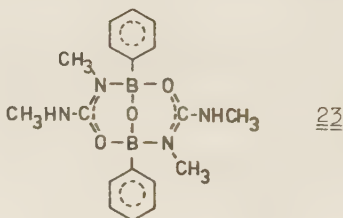
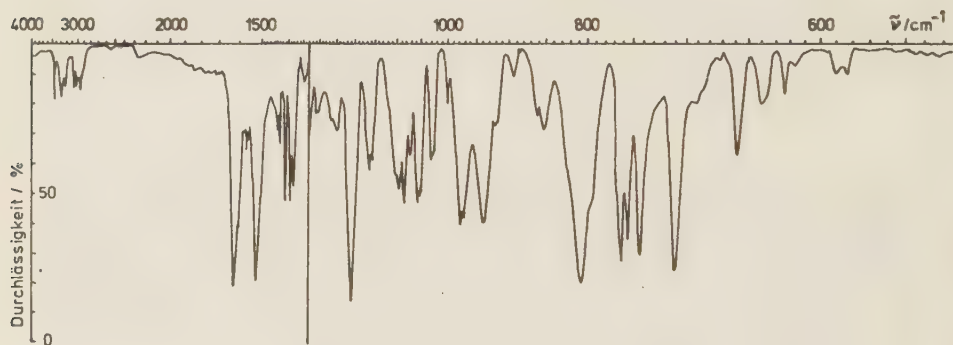


Abbildung 28: Das IR- und ^1H -NMR-Spektrum von 23. Das IR-Spektrum wurde oberhalb 1330 cm^{-1} als Poly(trifluorchloräthylen)- unterhalb als Nujol-Verreibung abgebildet. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen (IR- und NMR-Listen S. 93).



7.5. Experimenteller Teil zu den Abschnitten 7.1. bis 7.4.

1,3-Bis(trimethylureido)-1,3-diphenyldiboroxan 19 - Gl. (30)

Zu einer Lösung von 0,1 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol gibt man unter Rühren 11,4 g (0,2 mol) Methylisocyanat und heizt langsam auf (K_p von $\text{CH}_3\text{-N=C=O}$ = 333 K). Nach 30 Minuten ist das Isocyanat verbraucht und die Siedetemperatur des Toluols erreicht. Im Verlauf der Reaktion fällt 19 farblos und kristallin aus. Nach weiteren drei Stunden unter Rückfluß wird 19 abfiltriert, mit Toluol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Ausbeute: 26,4 g (67 % d. Th.) - F_p = 471 - 478 K unter Zersetzung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_3$	Ber.	60,95 %C	7,16 %H	14,22 %N	5,49 %B
(394,1)	Gef.	59,75 %C	7,63 %H	14,11 %N	5,51 %B

Massenspektrum: 70 eV, 390 K - 394 (8 % M^+); 293 (100 % M^+ - $(\text{CH}_3)_2\text{NCONCH}_3$); 190, 189 (12 %, 3 %); 132 (16 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{B-N}(\text{CH}_3)_2^+$); 118 (7 %); 103, 102 (5 %, 16 %); 91 (10 %); 85 (19 %); 79 (7 %); 72 (30 %); 59, 58 (13 %, 5%). Ein metastabiles Ion bei m/e = 217,8 entspricht der Fragmentierung 394 $\rightarrow$ 293 (Abb. 22, S. 73).

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 409 (bei 0,094 mol·kg⁻¹).

NMR -Spektren bei 300 K in CDCl_3 :

$\delta^1\text{H/ppm}$	7,55 (m), 7,15 (m) (C_6H_5); 2,92 (s) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,60 (s) (CONCH_3B) (Abb. 26, S. 82)
------------------------	--

Integration	Ber. 4 : 6 : 12 : 6 Gef. 1,9 : 2,7 : 5,6 : 2,9
-------------	--

$\delta^{13}\text{C/ppm}$	132,1, 126,8, 126,0 (C_6H_5); 38,9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 35,1 (NCH_3B); 164,2 (NCO)
---------------------------	---

$\delta^{11}\text{B/ppm}$	3,1 (Hwb = 220 Hz - in CH_2Cl_2).
---------------------------	--

IR-Spektrum: Als Nujol- und Polytrifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3040 w, 3000 w, 2930 m, br, 2870 sh, 1586 vs, 1515 s, 1504 sh, 1464 m, 1453 sh, 1443 sh, 1428 w, 1408 m, 1389 s, 1290 m, 1268 w, 1232 sh, 1215 s, 1161 w, 1145 m, 1105 sh, 1093 m, 1078 w, 1059 w, 1029 w, 1015 w, 1000 w, 937 m, br, 917 w, 912 w, 844 s, br, 793 m, 765 m, 751 m, 728 s, 709 vs, 656 m, 641 m, 631 w, 628 w - $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Abb. 24, S. 79).

1,3-Bis(N-phenyl-N',N'-dimethylureido)-1,3-diphenyldiboroxan
20 - Gl. (30)

Zu einer Lösung von 0,1 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol werden 23,8 g (0,2 mol) Phenylisocyanat gegeben und zum Sieden erhitzt. Nach 90 Minuten wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, nochmals mit 40 ml Toluol gekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wird bei 340 K an der Ölpumpe getrocknet. Ausbeute 33,4 g (64 % d. Th.) - Fp = 484 K unter Zersetzung.

$C_{30}H_{32}B_2N_4O_3$ Ber. 69,53 %C 6,22 %H 10,81 %N, 4,18 %B
(518,3) Gef. 69,46 %C 6,19 %H 10,79 %N, 4,16 %B

Massenspektrum: 70 eV, 480 K - 518 (4 % M^+); 355 (100 % M^+ - $C_6H_5NCON(CH_3)_2$); 251 (11% M^+ - $C_6H_5NCON(CH_3)_2 - C_6H_5BO$); 179 (6 %); 147 (26 %); 132 (40 % $C_6H_5BN(CH_3)_2^+$); 119 (6 %); 91 (16 % $C_7H_7^+$); 77 (5 %); 72 (5 %) (Abb. 22, S. 73).

NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 :

δ^1H/ppm 7,5 (br), 7,1 (m), 6,6 (br) (C_6H_5); 2,53 (s) ($N(CH_3)_2$) (Abb. 26, S. 82)

Integration Gef. (3,2 + 10,7 + 4,3) : 10,0 Ber. (20) : 12

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3040 w, 3010 w, 2970 w, 2930 w, 1597 m, 1572 sh, 1563 sh, 1553 vs, 1543 sh, 1531 sh, 1524 vs, 1492 m, 1471 sh, 1464 sh, 1451 m, 1431 m, 1422 sh, 1416 m, 1408 s, 1372 w, 1346 w, 1313 w, 1287 m, 1263 w, 1214 s, 1120 w, 1099 m, 1085 w, 1066 w, 1054 m, 1030 m, 1003 w, 1000 w, 950 m, 928 m, 914 w, 910 w, 900 m, 855 w, 814 m, br, 787 m, 767 w, 758 sh, 752 sh, 747 m, 712 s, 699 s, 666 m, 645 w, 632 m, 618 w, 552 w, 536 w - $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ (Abb. 24, S. 79).

1,3-Bis(N-methylacetamido)-1,3-diphenyldiboroxan 21 - Gl. (31)

Zu einer Lösung von 56,0 g (0,2 mol) Diboroxan 3 in 100 ml Toluol gibt man 29,2 g (0,4 mol) N-Methylacetamid und erhitzt zum Sieden. Innerhalb von 24 Stunden werden 0,164 mol Dimethylamin frei. Eine Trübung der Lösung verdichtet sich im weiteren Verlauf der Reaktion zu einem kristallinen Niederschlag. Ein leichter Gasstrom, der gelegentlich das freigesetzte Dimethylamin aus dem Gasraum über der Reaktionslösung ent-

fernt, fördert den Reaktionsablauf. Nach 5 Tagen ist die Dimethylaminentwicklung mit insgesamt 0,322 mol beendet. Die entstandene Kristallsuspension wird filtriert, der Niederschlag mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Eine aus Chlorbenzol umkristallisierte Probe schmilzt bei 499 K unter Zersetzung. Ausbeute 53,2 g (79 % d. Th.).

$C_{18}H_{22}B_2N_2O_3$ Ber. 64,34 %C 6,60 %H 8,34 %N 6,44 %B
(336,0) Gef. 64,36 %C 6,52 %H 8,36 %N 6,37 %B

Massenspektrum: 70 eV, 370 K - 336 (19 % M^+); 264 (51 % M^+ - CH_3CONCH_3); 204, 203 (23 %, 12 %); 56 (100 %) (Abb. 23, S. 75)

NMR-Spektren:

δ^1H/ppm 7,55 (m), 7,25 (m) (C_6H_5); 2,67 (s) (NCH_3);
(in CD_2Cl_2) 2,23 (s) ($COCH_3$) (Abb. 27, S. 83)

Integration Ber. 4 : 6 : 6 : 6 Gef. 4,7 : 7,0 : 7,05 : 7,05

Die Signale bleiben bei der Zugabe von bis zu 20 % Pyridin unverändert.

$\delta^{11}B/ppm$ 3,0 (Hwb = 150 Hz - CH_2Cl_2)

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibung - 3030 w, 3000 w, 2980 w, 2930 w, 1616 vs, 1563 w, 1456 m, br, 1428 m, 1412 m, 1391 m, 1362 w, 1312 w, 1297 w, 1280 w, 1265 w, 1253 w, 1241 m, 1224 s, 1147 s, 1096 m, 1083 s, 1057 m, 1029 m, 997 w, 960 s, 923 sh, 909 s, br, 861 m, 831 m, 796 s, 756 s, 743 m, 709 vs, 685 w, 664 m, 652 m, 628 w, 610 w, 598 w, 580 m - $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ (Abb. 25, S. 80).

1,3-Bis(N-methylformamido)-1,3-diphenyldiboroxan 22 - Gl. (32)

5,8 g (0,011 mol) 1,3-Bis(N-phenyl-N',N'-dimethylureido)-1,3-diphenyldiboroxan 20 werden mit 20 ml N-Methylformamid zum Sieden erhitzt. Dabei erhält man eine klare Lösung, aus der auch beim Abkühlen 20 nicht wieder ausfällt. Das überschüssige N-Methylformamid wird an der Ölpumpe abgezogen. Gibt man zu dem Rückstand etwas CH_2Cl_2 , löst sich der größte Teil der farblosen, kristallinen Substanz auf. Der ungelöste Anteil besteht aus N-Phenyl-N',N'-dimethylharnstoff. Die Lösung enthält neben weiterem Harnstoff die gewünschte Verbindung 22. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels läßt sich daraus bei

10^{-4} mbar und 370 K der Harnstoff selektiv absublimieren. 22 wird aus Benzol umkristallisiert, im Hochvakuum getrocknet und schmilzt dann bei 443 - 445 K. Ausbeute: 2,03 g 22 (60 % d. Th.).

$C_{16}H_{18}B_2N_2O_3$	Ber.	62,40 %C	5,89 %H	9,10 %N
(308,0)	Gef.	63,10 %C	5,57 %H	8,55 %N

Massenspektrum: 70 eV, 357 K - 308 (74 % M^+); 250 (100 % M^+ -HCONCH₃); 231 (41 % M^+ -C₆H₅); 190 (90 % M^+ -C₆H₅-CH₃NC); 115, 114 (19 %, 12 %); 69 (7 %) (Abb. 23, S. 75).

NMR-Spektrum in CDCl₃:

δ^1H/ppm 7,90 (s, br) (Formylproton); 7,55 (m), 7,25 (m) (C₆H₅); 2,67 (s) (NCH₃) (Abb. 27, S. 83)

Integration Gef. 13,0 : 6,4 Ber. (2 + 4 + 6) : 6

In C₆D₆ verschiebt sich die Lage des Formylsignals auf 6,95 ppm und das Signal der NCH₃-Gruppe auf 2,05 ppm. In einer Mischung von CDCl₃ und C₆D₆ im ungefähren Molverhältnis 1 : 1 liegen die Signale bei 7,38 bzw. 2,40 ppm.

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibung - 3050 sh, 3030 w, 3000 w, 2970 w, 2940 w, 2910 w, 1653 vs, 1590 w, 1560 w, 1464 m, 1435 w, 1427 m, 1422 m, 1412 sh, 1395 m, 1359 s, 1331 m, 1312 w, 1300 w, 1259 w, 1247 w, 1235 m, 1225 s, 1175 w, 1161 m, 1155 m, 1110 w, 1100 m, 1087 m, 1078 sh, 1063 w, 1043 m, 1027 m, 1021 m, 1002 m, 998 w, 981 w, 976 w, 960 w, 952 m, 942 s, 920 m, 913 sh, 858 w, 854 w, 837 sh, 827 m, 815 s, br, 763 w, 760 w, 742 vs, 717 s, 704 vs, 664 w, 647 m, 623 w, 582 w, 559 w, 549 w, 534 w - $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ (Abb. 25, S. 80).

Die Reaktion von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-oxadiaz-2,6-diborinan-4-on 11 mit sym. Dimethylharnstoff - Gl. (33)

10,1 g (0,036 mol) 11 werden in 20 ml Benzol und 15 ml CH₂Cl₂ gelöst. In dieser Lösung lösen sich 2,99 g (0,034 mol) sym. Dimethylharnstoff langsam bei Raumtemperatur auf. Nach etwa einer Stunde beginnt aus der klaren Lösung ein Niederschlag auszufallen. Daraufhin wird zum Sieden erhitzt und langsam wieder abgekühlt. Nach 12 Stunden ist ein Niederschlag 23 entstanden, der abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hoch-

vakuum getrocknet wird. In der Mutterlauge bleibt nur eine geringe Substanzmenge zurück. Die Verbrennungsanalysen von 23 streuen stark und sind deshalb unbrauchbar.

$C_{18}H_{24}B_2N_4O_3$ Ber. 5,91 %B
(366,1) Gef. 5,81 %B

Schmelzverhalten: Die Substanz sintert bei 403 K und schmilzt bei 406 K. Eine klare Schmelze entsteht erst bei 420 K. Sie bleibt bis 510 K unverändert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt innerhalb 15 Minuten keine Kristallisation der Schmelze.

Massenspektrum: 70 eV - Bis 400 K am Ort der Probe findet man nur schwache Ionen bei $m/e = 312$ (M^+ von Triphenylboroxin) sowie 88 und 58 (M^+ von Dimethylharnstoff und $M^+ - NHCH_3$). Bei 400 K steigt der Ionenstrom stark an, und das Molekülion von 11 sowie dessen Bruchstücke erscheinen. Gleichzeitig wächst die Intensität der Ionen bei $m/e = 88$ und 58. Weitere Ionen wurden nicht gefunden.

NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 :

δ^1H/ppm 7,75 (m), 7,45 (m) (C_6H_5); 3,23 (s) (NCH_3 von 11); 2,7 (s, br) (NCH_3 von Dimethylharnstoff - zur Aufhebung der HNCH-Kopplung in Anwesenheit von Triphenylboroxin vgl. S. 87) (Abb. 28, S. 88).

Integration wegen geringer Konzentration ungenau - Methylsignale ungefähr wie 2 : 3.

IR-Spektrum: Als Nujol- und Poly(trifluorchloräthylen)-Verreibungen - 3440 w, 3310 w, br, 3215 w, 3080 sh, 3060 w, 3020 w, 2980 w, 2950 w, 2920 sh, 1629 vs, 1605 m, 1567 w, 1558 w, 1529 vs, 1443 w, 1433 m, 1414 s, 1395 s, 1385 s, 1348 w, 1311 w, 1266 sh, 1242 w, 1211 s, 1166 m, 1159 m, 1106 sh, 1098 m, 1086 m, 1073 w, 1060 m, 1054 m, 1031 m, 1001 w, 978 m, 973 m, 941 m, br, 923 w, 894 w, 862 w, 854 w, 806 s, 763 s, 756 m, 743 s, 712 s, 659 m, 640 w, br, 625 w, 617 w, 590 w, 584 w - $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ (Abb. 28, S. 88).

8. Umlagerungsreaktionen bei Umsetzungen des Diboroxans 3 mit Amiden - ein neuer Typ von Heterocyclen

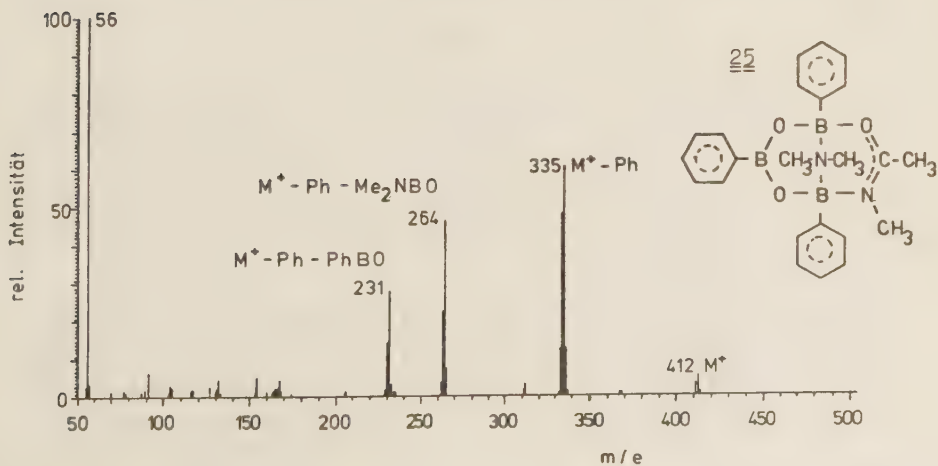
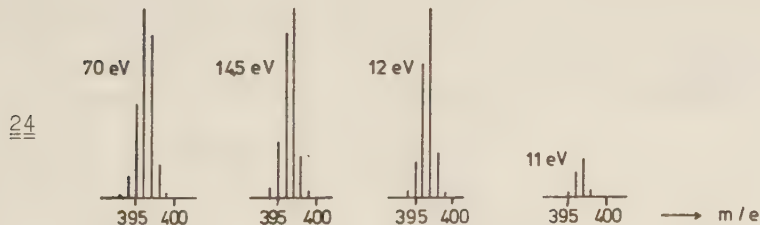
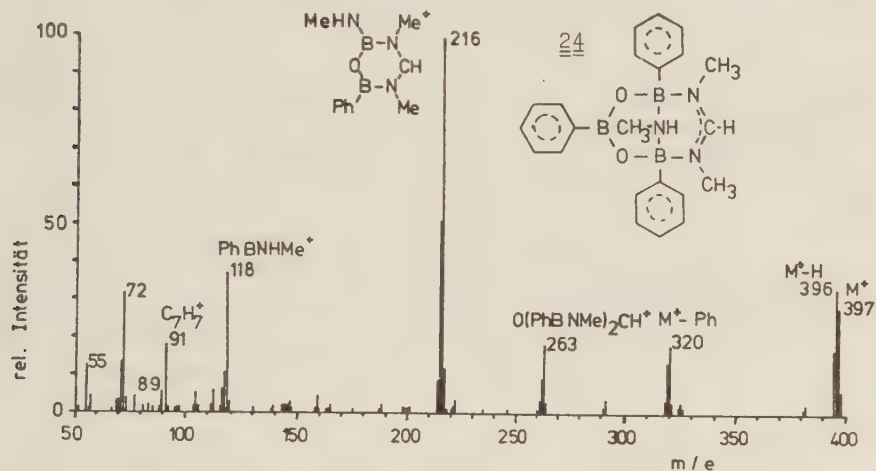
8.1. Die Reaktion von 3 mit N-Methylformamid

Bei der Reaktion von Diboroxan 3 mit N-Methylformamid im Molverhältnis 1 : 2 wird ein mol Dimethylamin pro mol eingesetztem 3 frei. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende glasartige Substanz ergibt im Massenspektrum weder das Molekülion des Diboroxans 22 noch das des gemischt substituierten 1-Dimethylamino-3-N-methylformamido-1,3-diphenyldiboroxans (vgl. Abschnitt 7.2.). Stattdessen findet man ein Molekülion bei $m/e = 397$, das durch $(M - H)^+$ überlagert ist. Seine Isotopenverteilung bei niedriger Elektronenenergie weist auf drei Boratome im Molekül hin (Abb. 29). Die glasartige Masse geht ohne Aminentwicklung in Methanol partiell in Lösung, wobei sich eine farblose, kristalline Substanz am Boden absetzt. Diese Verbindung 24 zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol das bereits im glasartigen Material gefundene Molekülion. Aus dem Massenspektrum und der Verbrennungsanalyse ergibt sich die Summenformel $C_{22}H_{26}B_3N_3O_2$.

Im 1H -NMR-Spektrum (Abb. 32) tritt für die Methylgruppen ein scharfes Singulett bei 2,72 ppm und ein Doublett bei 1,63 ppm auf. Das Doublett weist im 60- wie im 90-MHz-Spektrum einen Abstand von 6,5 Hz auf und ist deshalb auf Kopplung, vermutlich mit NH, zurückzuführen. Aus der Integration ergibt sich ein Phenyl- : Methylgruppenverhältnis von 3 : 3, wobei das Methylsingulett zwei, das Doublett einer Methylgruppe entspricht. Im Bereich der Phenylprotonensignale befindet sich bei 7,56 ppm ein breites Singulett der Formylprotonen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint neben einem Signal für vierbindiges ($\delta^{11}B = 1,5$ ppm - Hwb = 115 Hz) ein schwächeres für dreibindiges Bor ($\delta^{11}B = 27$ ppm - Hwb = 500 Hz).

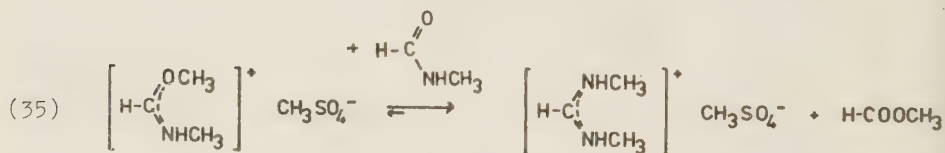
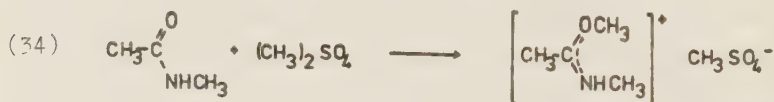
Eine zu den analytischen und spektroskopischen Daten passende Molekülstruktur läßt sich nur dann konstruieren, wenn man annimmt, daß der Bildung von 24 eine Umsetzung des Formamids vorausgeht, wie sie bei der Reaktion mit Dimethylsulfat beobachtet wurde⁸⁰⁾:

Abbildung 29: Das Massenspektrum von 24 mit der Intensitätsverteilung im Bereich des Molekülions bei verschiedenen Elektrodenenergien. Zum Vergleich ist das Spektrum des Bicyclus 25 (vgl. Abschnitt 8.2.) abgebildet (MS-Listen S. 111 und 112).

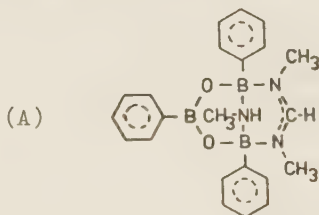


Mit N-Methylacetamid reagiert Dimethylsulfat nach Gl.

(34). Die Umsetzung mit N-Methylformamid geht über diese erste Stufe hinaus. Durch den Angriff eines zweiten Amidmoleküls entsteht nach Gl. (35) ein Formamidiniumsalz⁸⁰⁾:

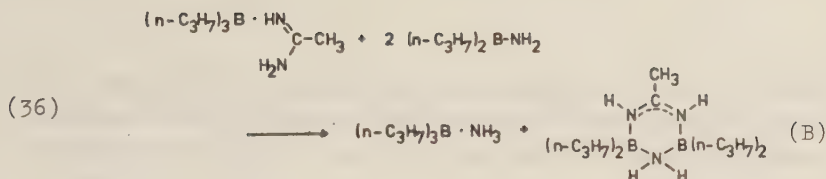


Unter der Annahme, daß auch bei der Reaktion von Diboroxan 3 mit N-Methylformamid ein Amidinrest entsteht, läßt sich die Molekülstruktur (A) ableiten, die den spektroskopischen Daten von 24 entspricht. Die massenspektrometrische Fragmentierung wird in Abbildung 30 (S. 97) ausgehend von dieser Struktur gedeutet.



Im IR-Spektrum von 24 (Abb. 31) findet man eine schmale $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3300 cm^{-1} und die $\nu(\text{CH})$ -Schwingung des Formamidinrests bei 2805 cm^{-1} . Die stärkste Bande des Spektrums bei 1634 cm^{-1} wird der $\nu(\text{CN}_2)$ -Schwingung der FormamidinGruppe zugeordnet. Sie liegt im selben Bereich wie die $\nu(\text{OCN})$ -Banden der Bicyclen 19 bis 22.

Der Heterocyclus 24 stellt eine neuartige Verknüpfung zweier bekannter Substanzklassen dar. Er vereint einen Ausschnitt aus dem Triphenylboroxinring mit einem dem Heterocyclus (B) (S. 97) verwandten Molekülteil. (B) wurde nach Gl. (36) erhalten⁸¹⁾:



Die $\nu(\text{CN}_2)$ -Bande des Monocyclus (B) liegt mit 1620 cm^{-1} im selben Bereich wie die von 24. Da (B) von Methanol nicht zer-
setzt wird, ist auch die Stabilität von 24 gegenüber Alkoholen
und Wasser nicht überraschend, zumal auch der zweite Molekülteil
einer stabilen Struktur entstammt (Triphenylboroxin). Die Verbin-
dung 24 ist nur zu etwa 20 % im Reaktionsgemisch der Umsetzung
von 3 mit N-Methylformamid enthalten. Weitere Produkte wurden
nicht identifiziert, so daß beispielsweise ungeklärt bleibt, wie
die NHCH_3 -Gruppe vom Amid zu den Boratomen übertragen wird. Eine
Reaktionsgleichung zur Bildung von 24 kann deshalb nicht formu-
liert werden.

Abbildung 30 : Deutung der massenspektrometrischen Fragmentierung
des Bicyclus 24 (Spektrum Abb. 29, S. 95, MS-Liste S. 110).

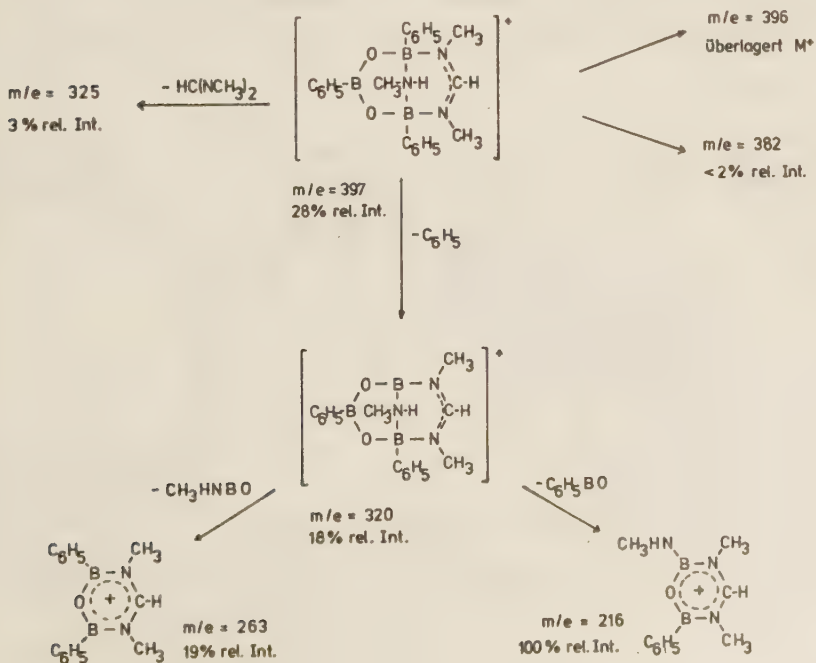


Abbildung 31: Das IR-Spektrum des Bicyclus 24. Zum Vergleich ist das IR-Spektrum der Verbindung 25 (vgl. Abschnitt 8.2.) abgebildet. Beide Substanzen wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen (IR-Listen S. 111 und S. 113).

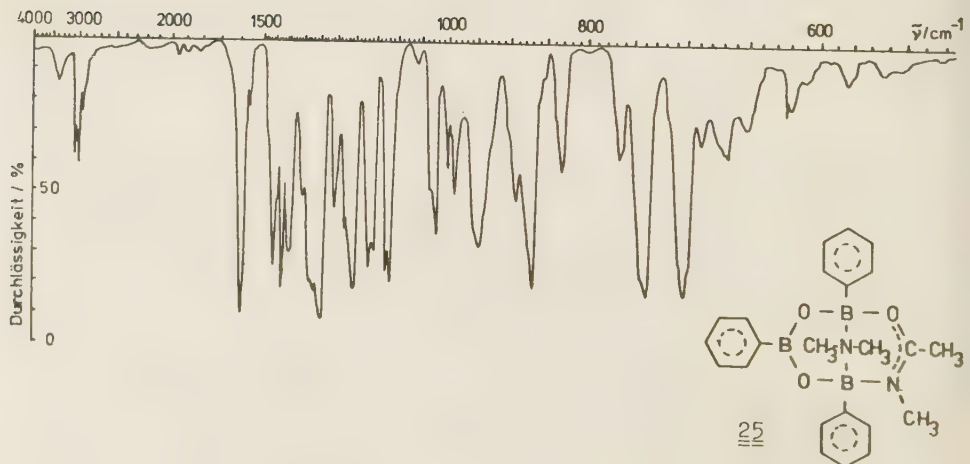
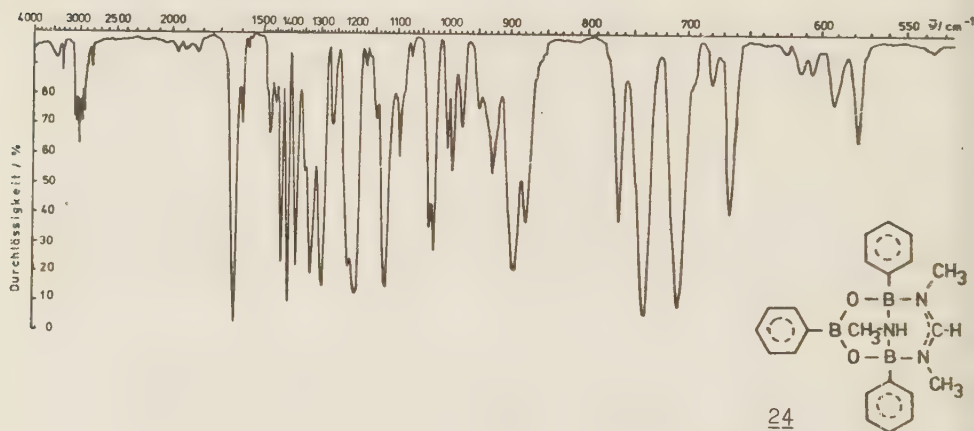
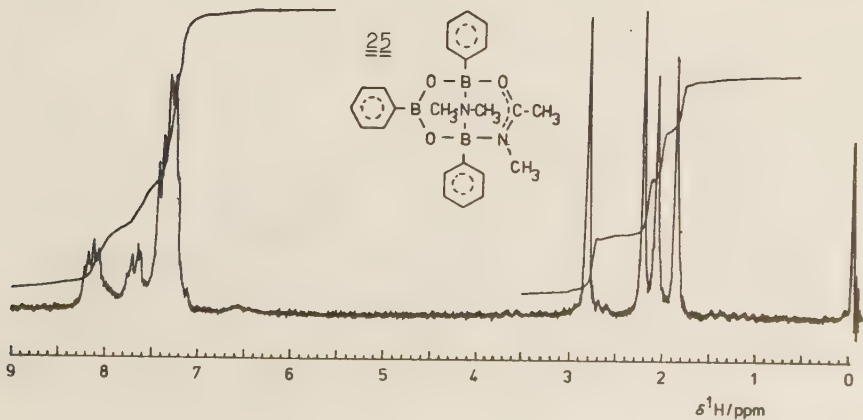
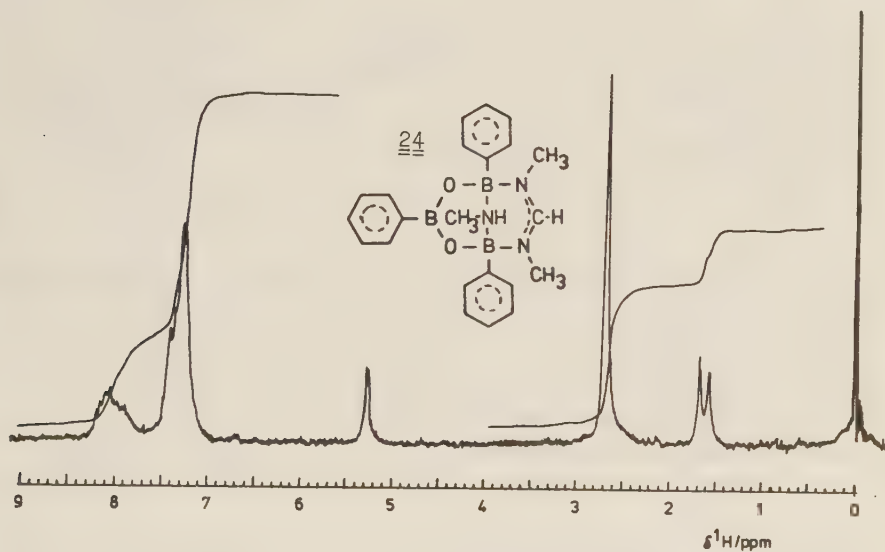
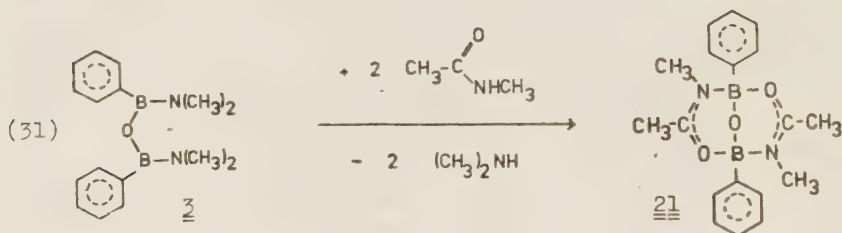


Abbildung 32: Das ^1H -NMR-Spektrum von 24 in CD_2Cl_2 (60 MHz). Zum Vergleich ist das Spektrum von 25 in CDCl_3 abgebildet (vgl. Abschnitt 8.2.) (NMR-Listen S. 110 und S. 112). Das Formylprotonensignal von 24 ist im 90 MHz-Spektrum deutlich von denen der Phenylgruppen abgesetzt.



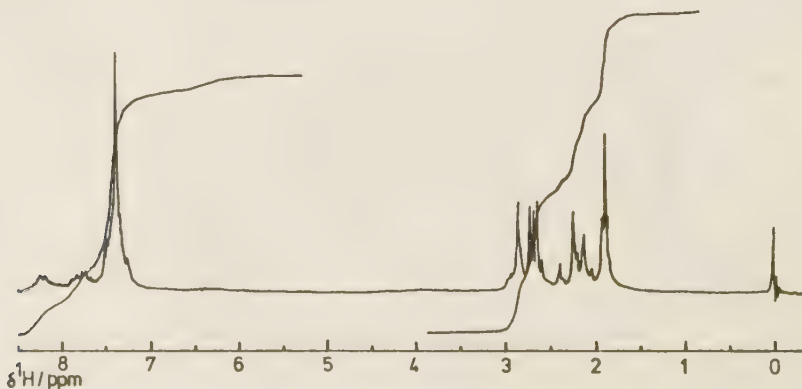
8.2. Eine Zwischenstufe bei der Reaktion von Diboroxan 3 mit N-Methylacetamid - Gl. (31)

Der Reaktionsverlauf (vgl. Abschnitt 7.2.) deutet darauf hin, daß bei der Umsetzung (31) zunächst relativ rasch ein im Reaktionsmedium lösliches Zwischenprodukt entsteht, das dann

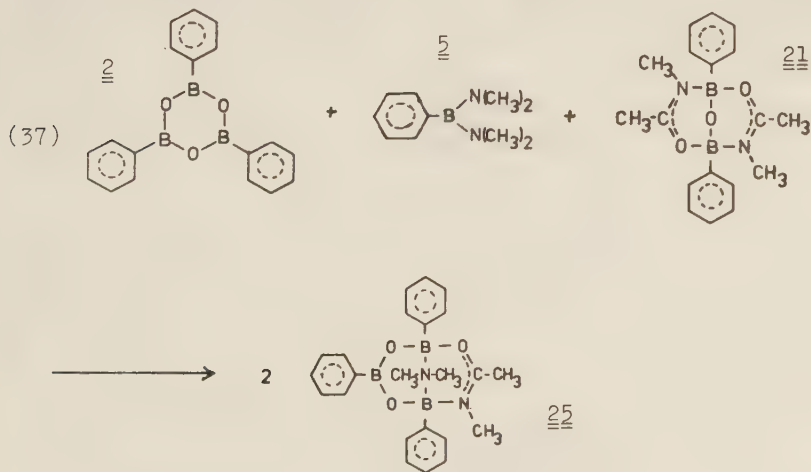


langsam zur Verbindung 21 abreagiert. Bricht man zur Untersuchung der Zwischenstufe die Reaktion bereits nach drei Stunden ab, so erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein langsam kristallisierendes Öl, das sich mit Benzol in lösliche und unlösliche Bestandteile trennen läßt. Der unlösliche Teil wird durch ^1H -NMR- und Massenspektren als das Diamidodiboroxan 21 identifiziert. Das ^1H -NMR-Spektrum des löslichen Anteils weist mit

Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum des Zwischenproduktgemisches von Reaktion (31) - löslicher Teil - in CDCl_3



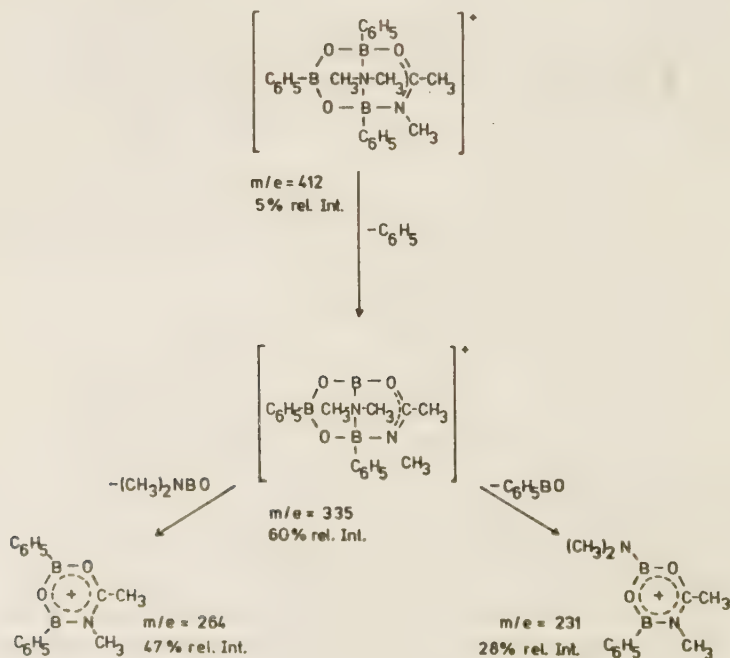
seiner großen Zahl von Methylsignalen auf ein Substanzgemisch hin. Im Massenspektrum tritt weder das Molekülion von 21 bei $m/e = 336$ noch das der halbsubstituierten Verbindung 1-Dimethylamino-3-N-methylacetamido-1,3-diphenyldiboroxan bei $m/e = 308$ auf. Stattdessen erscheint ein Ion mit großer relativer Intensität bei $m/e = 335$ und ein schwächeres bei $m/e = 412$. Kurzfristig wird ein Ion bei $m/e = 425$ beobachtet. Nach den Isotopenverteilungen bei 70 eV enthalten alle diese Ionen drei Boratome. Dieser zunächst überraschende Befund weist auf Substanzen hin, die dem Bicyclus 24 ähneln (vgl. voriger Abschnitt). Tatsächlich entspricht das Ion bei $m/e = 412$ gerade einer solchen Verbindung 25, die statt der $H-C(NCH_3)_2$ - und der $NHCH_3$ -Gruppe von 24 die N-Methylacetamido- bzw. die $N(CH_3)_2$ -Gruppe enthält. Um die Molekülstruktur zu sichern, wurde versucht, 25 durch eine Ligandenaustauschreaktion nach der Gl. (37) gezielt herzustellen.



Innerhalb von acht Stunden lösen sich die Ausgangsverbindungen in siedendem Toluol auf. Beim Abkühlen der gelblichen Lösung kristallisiert eine farblose Substanz an der Gefäßwand aus. Sie enthält nach dem Abtrennen und Umkristallisieren aus Toluol neben der gewünschten Verbindung 25 noch die Ausgangssubstanz 21. Die Hauptmenge des gewünschten Reaktionsprodukts wird aus den vereinigten Mutterlaugen durch Abziehen des Lösungsmittels erhalten. Der Rückstand löst sich in kaltem CCl_4 auf.

Im Verlauf von 24 Stunden fällt daraus eine farblose, feste, mikroskopisch amorphe Masse aus, die abgetrennt und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet wird. Das so erhaltene weiße Pulver schmilzt bei 401 K und gibt dabei eine gasförmige Substanz ab, die an den kälteren Teilen des Probenbehälters in kleinen Tropfen kondensiert. Im Massenspektrum erscheinen bei etwa 320 K die Ionen des Lösungsmittels CCl_4 ⁸²⁾. Beim weiteren Erwärmen verlieren sie an Intensität, und bei 390 K wird das reine Spektrum von 25 mit dem Molekilion bei $m/e = 412$ registriert. Die Fragmentierung (Abb. 29, S. 95 und Abb. 34) verläuft analog zu der des Bicyclus 24 (Abb. 29 und Abb. 30, S. 97). Das Verhalten beim Schmelzen sowie im Massenspektrometer zeigt, daß beim Umlösen aus CCl_4 Lösungsmittelmoleküle ins Kristall-

Abbildung 34: Interpretation des Massenspektrums von Verbindung 25 (vgl. Abb. 29, S. 95 - MS-Liste S. 112).



gitter eingebaut werden. Dafür spricht zum einen, daß sich die Substanz zunächst in kaltem CCl_4 löst und dann langsam ein Niederschlag entsteht und zum anderen dessen C,H,N-Analyse, die gerade einer 1 : 1-Verbindung des Bicyclus 25 mit CCl_4 entspricht. Beim Erwärmen der Substanz im Hochvakuum wird zunächst keine Veränderung der Probe beobachtet. Bei 350 K jedoch kommt das Pulver durch Gasentwicklung in Bewegung, und nach 24-stündigem Abpumpen ergibt die Probe die für 25 berechneten C-, H- und N-Gehalte. In Benzol wird kryoskopisch die relative Molmasse der monomeren Verbindung gefunden.

Da CCl_4 nur durch eine Doppelbande bei 784 und 760 cm^{-1} nennenswert absorbiert⁸³⁾, sind die IR-Spektren der CCl_4 -haltigen und der CCl_4 -freien Substanz bis auf diesen Bereich identisch. Zwei starke Banden bei 789 und 764 cm^{-1} müssen dem CCl_4 -Gehalt zugeschrieben werden; die CCl_4 -freie Verbindung besitzt hier nur eine schwache Bande (bei 766 cm^{-1}). Die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem von 24 in Bezug auf die Anzahl und Lage der Banden bestätigt die Verwandtschaft der Molekülstrukturen. Die Lage der $\nu(\text{OCN})$ -Bande ist mit 1603 cm^{-1} mit der im Diamidodiboroxan 21 vergleichbar ($\nu(\text{OCN}) = 1616\text{ cm}^{-1}$).

Wie 24 ist auch der Bicyclus 25 gegen Methanol stabil. Im ^1H -NMR-Spektrum - aufgenommen in CDCl_3 (Abb. 32, S. 99) - treten vier Methylsingulets auf. Das Signal der amidischen NCH_3 -Gruppe liegt mit 2,85 ppm im Bereich der CONCH_3 -Gruppen von 19, 21 und 22 (Tab. 4, S. 84). Zwei der anderen Signale bei 1,90 und 2,12 ppm sind etwas breiter als das dritte bei 2,27 ppm, das von der COCH_3 -Gruppe stammen sollte. Die Zuordnung dieser drei Signale ist wegen der ähnlichen Chemischen Verschiebung unsicher, wird jedoch durch die folgende Diskussion (Abschnitt 8.3.) der durch Benzol hervorgerufenen Signalverschiebungen geklärt.

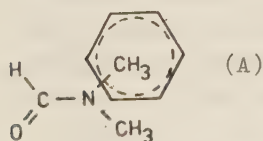
Beim vorzeitigen Abbruch der Reaktion (31) (vgl. S. 100) wird nach diesen Ergebnissen ein Substanzgemisch erhalten, in dem neben dem Endprodukt 21 der drei Boratome enthaltende Bicyclus 25 vorliegt. Die Ligandenaustauschreaktion (37) erklärt dessen Bildung, da zur Zeit des Abbruchs die in der Umsetzung (37) verwendeten Ausgangssubstanzen zumindest im Gleichgewicht vorliegen. Welche Verbindungen außerdem an den Austauschvorgängen beteiligt

sind, wurde nicht untersucht, so daß keine schlüssige Reaktionsgleichung formuliert werden kann. Eine Untersuchung wäre problematisch, da Trennoperationen wie die Destillation sicherlich Gleichgewichtsverschiebungen herbeiführen würden (vgl. Destillationsverhalten von 3, S. 26). Die hohe Ausbeute an 21 bei langen Reaktionszeiten zeigt jedoch, daß 25 in dem Gemisch wieder zu 21 abgebaut wird. Dieser Vorgang wird durch die geringe Löslichkeit von 21 im Reaktionsmedium sowie die Flüchtigkeit des Dimethylamins begünstigt. 25 ist demnach nicht nur als Neben-, sondern auch als Zwischenprodukt der Reaktion (31) aufzufassen.

8.3. Signalverschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der Bicyclen 21, 22, 24 und 25 durch das Lösungsmittel Benzol

Aromatische Lösungsmittel wie Benzol können in den ^1H -NMR-Spektren von polaren Verbindungen Signalverschiebungen von bis zu 2 ppm im Vergleich zu CCl_4 - oder CDCl_3 -Lösungen bewirken⁸⁴⁻⁸⁸). Die Ursache sind Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen zwischen lokalen Dipolen der gelösten Moleküle mit dem π -System benachbarter Benzolringe. Daraus ergibt sich eine gewisse Ausrichtung der Benzolmoleküle in der Nähe des Dipolmoleküls⁸⁹), die meist vereinfacht durch die Bildung eines 1 : 1 Stoßkomplexes beschrieben werden kann. Nach diesem Modell nähert sich das π -System des Benzols bevorzugt dem positiven und entfernt sich möglichst weit vom negativen Ende des Dipols⁹⁰). Der Ringstrom-Effekt⁹¹) bewirkt dann eine starke Abschirmung aller Protonen des Dipolmoleküls im Bereich des positiven Ladungszentrums. Die Signalverschiebung in Benzol erlaubt daher einerseits Aussagen über die Konfiguration und die Ladungsverteilung im Molekül und erleichtert zum anderen die Zuordnung²³). Meist werden die Chemischen Verschiebungen der Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol miteinander verglichen ($\Delta\delta = |\delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{D}_6}|$).

Man findet beispielsweise für die beiden Methylsignale des Dimethylformamids unterschiedliche $\Delta\delta$ -Werte. Die größere Signalverschiebung der zum Carbonylsauerstoff anti-ständigen Methylgruppe erklärt sich aus der Anordnung (A) des Benzol-Amid-



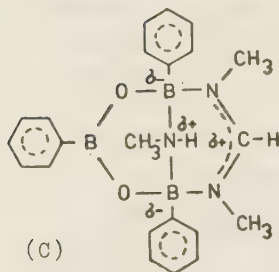
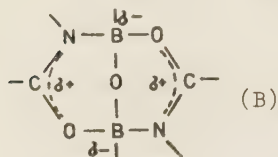
Stoßkomplexes, die sich aus der Ladungsverteilung im Molekül ergibt⁸⁷). Ganz entsprechend verhält sich N-Methylformamid, das in Lösung zu etwa 95 % in der trans- und zu 5 % in der cis-Form vorliegt⁵²) (die Bezeichnung cis oder trans bezieht sich auf die Stellung der NH-

zur CO-Gruppe). Für $\Delta\delta$ der NCH_3 -Gruppe in der cis-Form wurden 0,47 und in der trans-Form 0,32 ppm gefunden⁸⁷). Eigene Messungen von N-Methylformamid in CDCl_3 und C_6D_6 bestätigen den Gang, ergeben aber eine größere Hochfeldverschiebung für die cis-Form (cis-Amid 0,60 ppm - trans-Amid 0,22 ppm). Das Formylprotonensignal bleibt vom Wechsel des Lösungsmittels fast unbeeinflusst.

Im Diboroxan 22 werden die Methylreste analog zum cis-N-Methylformamid in der Anti-Stellung zu den CO-Gruppen fixiert. Ihr $\Delta\delta$ -Wert ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$) von 0,62 ppm ist daher im Vergleich zum freien Amid nicht überraschend. Das Formylproton dagegen, dessen Signal sich im freien Amid beim Wechsel des Lösungsmittels nur geringfügig ändert, wird durch C_6D_6 um 0,95 ppm zu höherem Feld verschoben.

Das Diboroxan 21 ist sowohl in C_6D_6 wie in CCl_4 und CDCl_3 schlecht löslich. Deshalb kann nur eine Lösung in CD_2Cl_2 mit einer in CD_2Cl_2 und C_6D_6 im Molverhältnis 1 : 1 verglichen werden. Nimmt man an, daß $\delta^1\text{H}$ linear vom Molenbruch des Benzols abhängt⁹⁰⁾, läßt sich daraus $\Delta\delta$ für die NCH_3 -Gruppe mit 0,6 und für die COCH_3 -Gruppe mit 0,9 ppm abschätzen. Bei N-Methylacetamid, das nur in der trans-Form vorliegt⁵²⁾, verschiebt sich das NCH_3 - bzw. das COCH_3 -Signal nur um 0,10 bzw. 0,13 ppm.

Aus diesen Ergebnissen folgt die in der Formulierung (B) wiedergegebene Ladungsverteilung. Sie deckt sich mit dem aus den IR-Spektren gefolgerten Bindungsausgleich innerhalb der OCN-Gruppe (vgl. Abschnitt 7.3.).



Ähnlich wie die NCH_3 -Gruppen von 21 und 22 verschieben sich die amidinischen NCH_3 -Gruppen von 24 um 0,56 ppm zu hohem Feld, wenn statt CD_2Cl_2 das Lösungsmittel C_6D_6 verwendet wird. $\Delta\delta$ für das Formylproton beträgt sogar 1,45 ppm. Das Methylsignal der NHCH_3 -Gruppe dagegen ändert seine Lage nur um 0,1 ppm, während das breite NH-Signal von etwa 2,8 in CD_2Cl_2 nach 1,2 ppm in C_6D_6 wandert. In $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (etwa 1 : 1) liegt es bei 3,2 ppm. Die Verschiebung durch CD_3OD zeigt, daß die NH-Gruppe, wenn sie auch nicht deuteriert wird, Einflüssen durch Wasserstoffbrückenbindungen unterliegt. Die $\Delta\delta$ -Werte entsprechen einer

symmetrischen Verteilung der positiven Ladung über die NCN-Gruppe, die in der Projektionsformel (C) wiedergegeben wird.

Der Bicyclus 25 wurde in verschiedenen Gemischen aus CDCl_3 und C_6D_6 sowie in den reinen Lösungsmitteln aufgenommen (Abb. 35). Aus der Auftragung der Chemischen Verschiebungen (Abb. 36) erkennt man die angenähert lineare Abhängigkeit der $\delta^1\text{H}$ -Werte von $x_{\text{C}_6\text{D}_6}$. Mit 0,67 und 1,04 ppm liegt $\Delta\delta$ ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$) für die NCH_3 - und CCH_3 -Gruppen in der gleichen Größenordnung wie sie bei 21 abgeschätzt wurde. Die Methylsignale der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe verschieben sich nur um 0,32 bzw. 0,13 ppm. Dieses Ergebnis sichert die im Abschnitt 8.2. (S. 103) vorgeschlagene Zuordnung der Methylsingulets und läßt auf eine zu (C) analoge Ladungsverteilung (D) schließen. Die relativ geringe Hochfeldverschiebung der

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Signale durch Benzol widerspricht nicht der Formulierung (D), da die direkte Nachbarschaft der beiden negativ geladenen Boratome eine Annäherung des aromatischen π -Systems erschweren könnte.

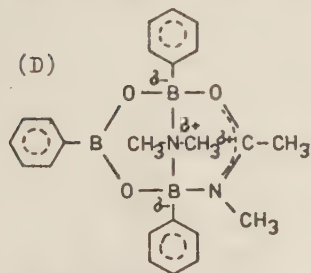


Tabelle 5: Die Chemischen Verschiebungen der Methylsignale von 25 in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ -Gemischen in Abhängigkeit vom Molenbruch des Benzols - entnommen aus 60 MHz ^1H -NMR-Spektren. Bei den Konzentrationsangaben wurde die Molzahl von 25 vernachlässigt. Der Molenbruch von 25 lag zwischen 0,01 und 0,02.

$x_{\text{C}_6\text{D}_6}$	Chemische Verschiebung/ Hz			
0	171	136	127	114
0,11	167	130	125	113
0,30	156	117	120	110
0,39	151	110	117	110
0,53	145	100	114	108
0,69	140	91	111	106
0,94	133	78	108	106
1,00	131	74	108	106

Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektren von 25 in Abhängigkeit vom Benzolgehalt (in CDCl_3) (vgl. Tab. 5, S. 107).

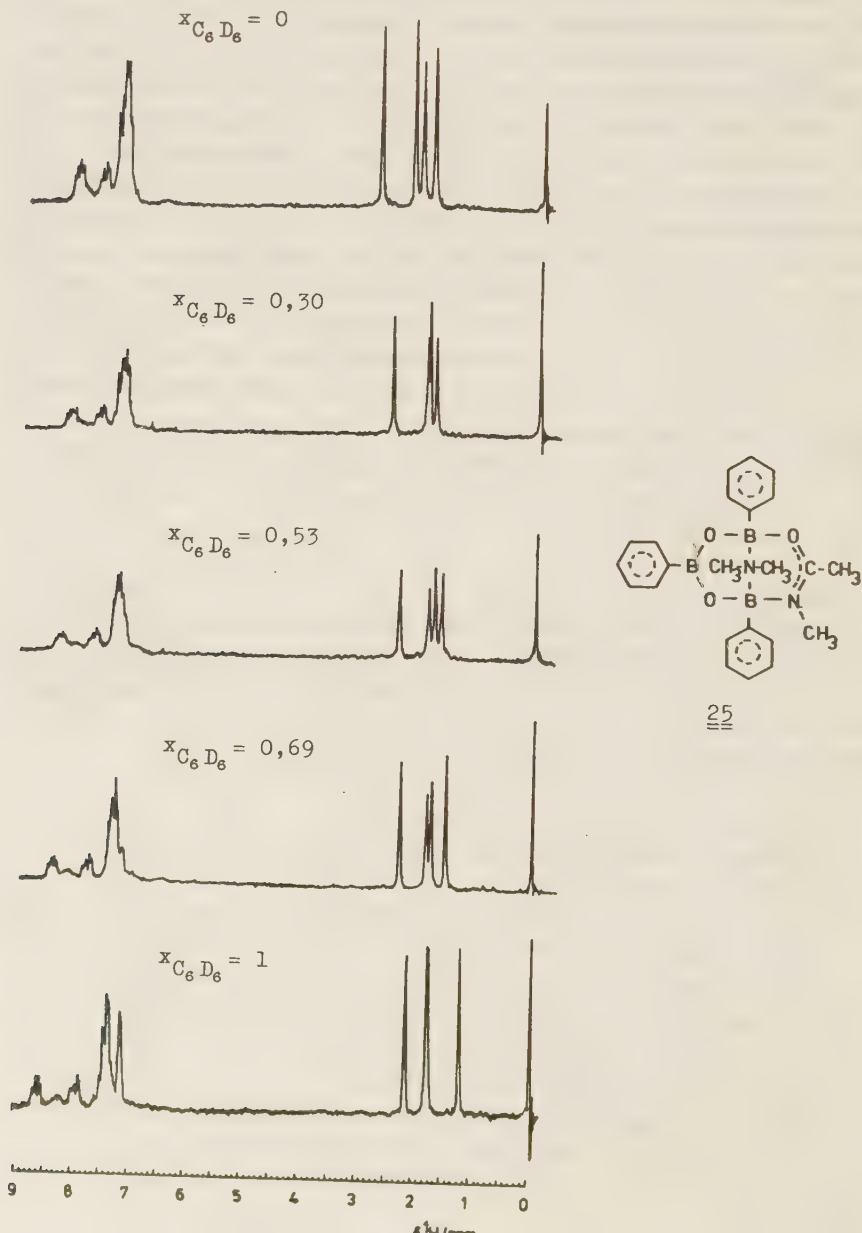
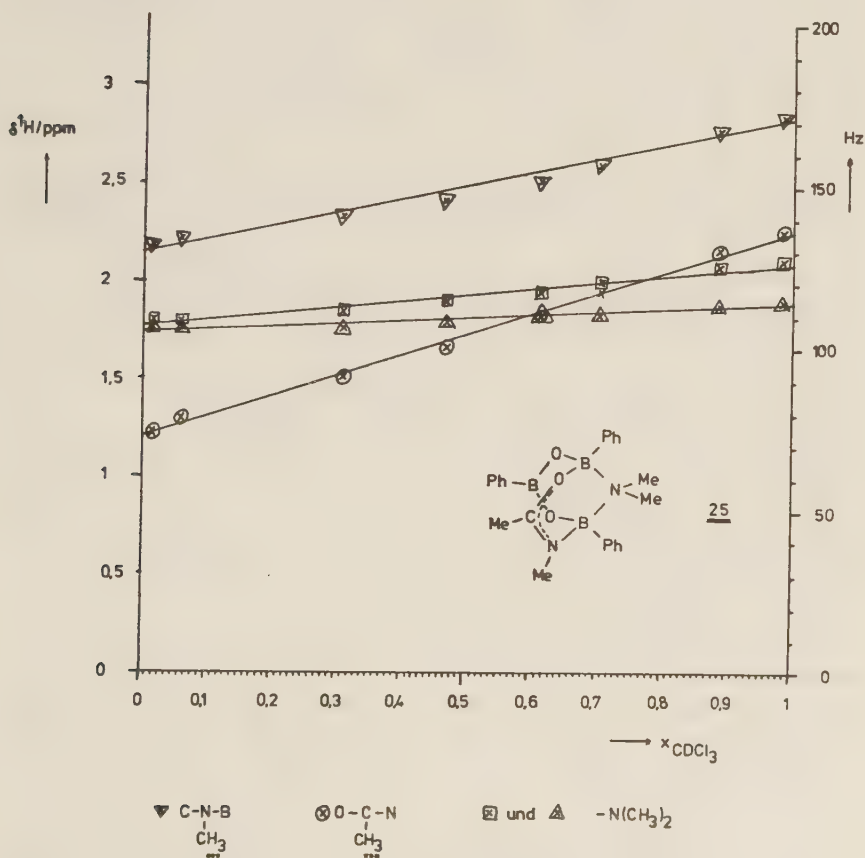


Abbildung 36: Auftragung der $\delta^1\text{H}$ -Werte der Methylsingulets von 25 gegen den Molenbruch des Benzols im $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ -Gemisch (vgl. Tabelle 5, S. 107 und Abbildung 35, S. 106)



8.4. Experimenteller Teil zu den Abschnitten 8.1. bis 8.3. Die Reaktion von Diboroxan 3 mit N-Methylformamid - Die Iso- lierung und Charakterisierung des Bicyclus 24

Versetzt man eine Lösung von 0,2 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol mit 23,6 g (0,4 mol) N-Methylformamid und erhitzt, beginnt bei 370 - 380 K die Bildung von Dimethylamin. Nach 6 Stunden sind unter Rückfluß 0,163 mol und nach 22 Stunden 0,195 mol Amin entstanden (acidimetrisch). Innerhalb der folgenden 5 Tage werden nur noch 0,002 mol frei. Zieht man das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile zunächst an der Wasserstrahlpumpe und dann im Hochvakuum ab und heizt dabei auf 440 K auf, bleibt eine bräunliche, glasartige Masse zurück. Bei der Zugabe von Methanol löst sie sich zum großen Teil auf. Aus dem ungelösten, kristallinen Rückstand wird durch Umkristallisieren aus Methanol der Bicyclus 24 in reiner Form isoliert (Fp = 477 K).

$C_{22}H_{26}B_3N_3O_2$	Ber.	66,57 %C	6,60 %H	10,59 %N
(396.9)	Gef.	67,04 %C	6,80 %H	10,84 %N

Massenspektrum: 70 eV und 400 K - 398, 397, 396, 395 (6 %, 28 %, 33 %, 17 % M^+ und $M^+ - H$); 320 (18 % $M^+ - C_6H_5$); 263 (19 % $O(C_6H_5B-NCH_3)_2CH^+$); 216 (100 % $M^+ - C_6H_5 - C_6H_5BO$); 159 (5 %); 118, 117, 116 (37 %, 11 %, 6 % $C_6H_5BNHCH_3^+$); 112 (6 %); 91 (18 % $C_7H_7^+$); 89 (6 %); 72, 71 (32 %, 13 %); 55 (13 %) (Abb. 29, S. 95).

NMR-Spektren:

in CD_2Cl_2/CD_3OD 1 : 1 bei 60 und 90 MHz (vgl. Abb. 32, S. 99)

δ^1H/ppm 8,15 (m), 7,9 (br), 7,4 (m) (C_6H_5); 7,56 (s) (Formylproton); 2,72 (s) (NCH_3 am Amidinrest); 1,63 (d) mit $J_{HNCH} = 6,5$ Hz (Methylprotonen der $NHCH_3$ -Gruppe); 3,2 (br) (NH aus $NHCH_3$) - in CD_2Cl_2 allein beträgt die Chemische Verschiebung der NH-Gruppe 2,8 ppm.

Integration Ber: 15 : 2 : 6 : 3 Gef: (0,50 + 0,55 + 3,60) : 0,36 : 1,95 : 0,95 (NH nicht berücksichtigt).

in C_6D_6 (in der Hitze gelöst und schnell vermessen)

δ^1H/ppm 8,6 (m), 8,3 (br), 7,3 (m), 6,9 (br) (C_6H_5); 6,08 (s) (Formylproton); 2,17 (s) (NCH_3 am Ami-

dinrest); 1,55 (d) (Methylprotonen aus NHCH_3);
2,0 (br) (NH aus NHCH_3).

$\delta^{11}\text{B/ppm}$ 1,5 (Hwb = 115 Hz); 27 (Hwb = 500 Hz) - in CH_2Cl_2

IR-Spektrum: als KBr-Preßling - 3300 w, 3080 w, 3050 w,
3020 m, 2990 sh, 2950 w, 2920 w, 2805 w, 1634 vs, 1592 w,
1565 w, 1486 sh, 1475 w, 1456 w, 1435 s, 1409 vs, 1383 s,
1350 sh, 1333 s, 1297 s, 1264 m, 1224 s, 1205 s, 1174 w,
1150 w, 1128 s, 1098 m, 1073 w, 1037 m, 1028 s, 1002 m,
994 m, 978 w, 951 w, 928 m, 894 s, 878 m, 767 m, 741 vs,
709 s, 679 w, 665 m, 624 w, 613 w, 606 w, 592 w, 578 m $-\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
(Abb. 31, S. 98).

Die unvollständige Umsetzung von Diboroxan 3 mit N-Methylacetamid

Eine Lösung von 0,1 mol Diboroxan 3 in 50 ml Toluol wird mit 14,1 g (0,193 mol) N-Methylacetamid drei Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei etwa 0,9 mol Dimethylamin frei werden. Am Rotationsverdampfer bleibt nach dem Abziehen des Toluols ein gelbliches Öl zurück, das sich beim Abkühlen verfestigt. In Benzol löst es sich zunächst fast völlig, bildet aber rasch einen Niederschlag, der abgetrennt, nochmals mit Benzol geschüttelt und im Hochvakuum getrocknet wird. Durch Massen- ^1H -NMR- und IR-Spektren wird er als das Diboroxan 21 identifiziert. Die vereinigten benzolischen Lösungen ergeben nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein gelbliches Öl, das bei Raumtemperatur langsam erstarrt. Im Massenspektrum zeigt es unter anderen die Ionen des Bicyclus 25 bei $m/e = 412$ (B_3), 335 (B_3) und 264 (B_2). Kurzfristig wird nach einem Gasausbruch ein Ion bei $m/e = 425$ mit einer B_3 -Isotopenverteilung beobachtet. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Öls ist in Abbildung 33, S. 100) wiedergegeben.

Die gezielte Synthese von 25 durch die Ligandenaustauschreaktion nach Gl. (37)

6,6 g (0,02 mol) 1,3-Di(N-methylacetamido)-1,3-diphenyl-diboroxan 21, 6,1 g (0,02 mol) Triphenylboroxin 2 und 3,6 g (0,02 mol) Phenyl-bis(dimethylamino)boran 5 werden in 50 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Innerhalb von acht Stunden lösen sich

alle Ausgangsverbindungen auf. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Toluol im wesentlichen aus 25 bestehen aber noch 21 enthalten (nach NMR- und Massenspektrum). Beim Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Mutterlaugen bleibt ein gelbliches Öl zurück, das im Verlauf der Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur kristallisiert. Die Substanz löst sich in CCl_4 fast vollständig auf. Aus der filtrierten Lösung fällt jedoch im Verlauf von 24 Stunden eine farblose, unter dem Mikroskop amorph erscheinende Masse aus, die nach fünfstündigem Trocknen bei 10^{-4} mbar und Raumtemperatur die folgende Analyse ergibt:

52,13 %C 5,01 %H 4,90 %N.

Diese Analyse entspricht ungefähr einer Verbindung aus 25 und CCl_4 im Molverhältnis 1 : 1 (dafür ber. 50,95 %C 4,81 %H 4,95 %N). Der CCl_4 -Gehalt ist IR- und massenspektroskopisch sowie durch das Schmelzverhalten nachweisbar (vgl. Abschnitt 8.2.). Bei 360 K und 10^{-4} mbar läßt sich das CCl_4 im Verlauf von 24 Stunden entfernen. Der Rückstand schmilzt bei 421 K unter Zersetzung und ergibt die folgenden Daten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{B}_3\text{N}_2\text{O}_3$ <u>25</u>	Ber.	67,06 %C	6,61 %H	6,80 %N
(412,0)	Gef.	66,40 %C	6,54 %H	6,72 %N

Relative Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 423 (bei $c_B = 0,0584 \text{ mol kg}^{-1}$), 436 (bei $c_B = 0,105 \text{ mol kg}^{-1}$).

Massenspektrum: 70 eV, 360 K - 412 (5 % M^+); 335 (61 % $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$); 264 (47 % $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CH}_3)_2\text{NBO}$); 231 (28 % $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$); 154 (5 %); 132 (5 %); 91 (6 %); 56 (100 %) (Abb. 29,

^1H -NMR-Spektren: S. 95).

in CDCl_3 (Abb. 32, S. 99 - vgl. Tab. 5, S. 107)

$\delta^1\text{H/ppm}$ 8,15 (m), 7,7 (m), 7,4 (m) (C_6H_5); 2,85 (s) (amidische NCH_3 -Gruppe); 2,27 (s), 1,90 (s) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

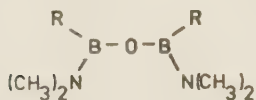
Integration Ber. (15) : 3 : 3 : 3 : 3 Gef: (2,2 + 1,9 + 7,4) : 2,4 : 2,4 : 2,1 : 2,2

in C_6D_6 8,6 (m), 8,2 (br), 7,9 (m), 7,4 (m) (C_6H_5); 2,18 (s) (NCH_3); 1,80 (s), 1,77 (s) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,23 (s) (COCH_3).

IR-Spektrum: als KBr-Preßling - 3080 m, 3050 m, 3010 m, 2980 w, 1605 vs, 1560 w, 1486 sh, 1464 s, 1453 sh, 1433 s, 1427 sh, 1406 m, 1359 m, 1339 s, 1328 s, 1302 vs, 1261 m, 1233 m, 1209 s, 1171 s, 1159 m, 1133 s, 1121 s, 1060 w, 1036 sh, 1027 s, 1004 m, 990 m, 951 s, 895 m, 877 s, 832 m, 766 m, 741 vs, 705 vs, 689 w, 668 w, 652 w, 624 w, 620 w, 584 w, 563 w - $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Abb. 31, S. 98).

9. Diskussion der Ergebnisse⁺⁾

Mit dem 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3 gelang erstmals die gezielte Synthese eines acyclischen Diboroxans mit reaktiven Aminogruppen (Abschnitt 1.). Während sich die metastabilen Tetraalkyl- und Tetraaryldiboroxane katalytisch¹²⁾ bzw. thermisch¹¹⁾ zu Boroxinen und Trialkyl- oder Triarylboranen zersetzen, kann der Ligandenaustausch^{93,94)} umgekehrt wegen der günstigen Gleichgewichtslage zur Darstellung von 3 genutzt werden (Gl. (17) und (18), Abschnitt 4.1.). Wie im Abschnitt 2. gefordert, ist 3 als gemischt substituiertes



(A)

Diboroxan des Typs (A) stabiler als solche mit vier gleichen Substituenten. Die beim Destillieren von 3 eintretende partielle Zersetzung unter Umkehrung der Bildungsreaktion (18) dürfte auf der

Flüchtigkeit des Phenyl-bis(dimethylamino)borans 5 beruhen. Beim Destillieren von BO-Verbindungen wird nämlich häufig Zersetzung beobachtet, wenn Austauschreaktionen an den BO-Bindungen leichter flüchtige Substanzen ergeben können^{3,95,96)}. Darüber hinaus kann die Temperaturerhöhung beim Destillieren die Spaltung von Diboroxanen wegen der dabei zunehmenden Molekülzahl entropisch begünstigen. Das Zusammenwirken beider Faktoren hat bisher die Isolierung des Tetrakis(dimethylaminodiboroxans 16 verhindert, das nach NMR-Untersuchungen und Abfangreaktionen (Abschnitt 6.3.) bei Raumtemperatur im Gleichgewicht (28) mit Tris(dimethylamino)boran 1 und Tris(dimethylamino)boroxin 4 existiert.

Beim Diboroxan 3 bewirkt das Erhitzen auf 470 K nicht nur die partielle Spaltung durch BO- und BN-Austausch, sondern irreversible Zersetzung unter Phenylwanderung nach der Gl. (19). Die dazu erforderliche hohe Temperatur ist auf die Aktivierungsenergie der B-C-Spaltung⁹⁷⁾ zurückzuführen. So benötigt beispielsweise die Ligandenaustauschreaktion zwischen Tris(dimethylamino)boran und Triphenylboran bei 470 K zwei Tage zur Gleichgewichtseinstellung⁹⁸⁾. Die Produktverteilung in den

⁺⁾ Alle Verbindungen und Reaktionen sind in der Abbildung 37 zu-

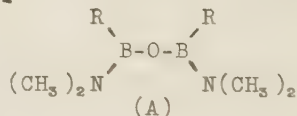
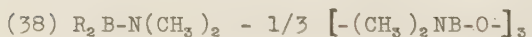
Reaktionsgemischen ist nicht statistisch, da bevorzugt Diphenyl-dimethylaminoboran entsteht. HOFMEISTER und VAN WAZER⁹⁸⁾ folgern daraus, daß ein Dimethylaminorest zur π -Absättigung des Bors ausreicht und daß die Substitution durch zwei oder drei Aminogruppen zu energiereicheren Verbindungen führt.

Diese Deutung würde nicht nur die Instabilität von $(H_2B)_2O$ und $[(CH_3)_2N)_2B]_2O$ im Vergleich zu $[(CH_3)_2NBH]_2O$ erklären (Abschnitt 1.), sondern steht auch im Einklang mit den Reaktionen (17) und (18). Ausgehend von "energiereichen" Boranen mit drei bzw. zwei Dimethylaminoresten führen sie zum Diboroxan 3, das nur noch einen solchen Substituenten pro Boratom besitzt. Die Gleichgewichtslage der Zersetzungsreaktion (19) bei Raumtemperatur bleibt wegen der hohen Aktivierungsenergie unklar, solange keine thermochemischen Daten vorliegen. Eine Begünstigung des Zerfalls auch bei Raumtemperatur wäre jedoch nicht überraschend, da in beiden Produkten wie in 3 die Boratome mit nur einer Dimethylaminogruppe verbunden sind. Die Sonderstellung des Aminosubstituenten wird schließlich durch die Instabilität des 1,3-Di-n-butoxy-1,3-diphenyldiboroxans unterstrichen, das bei Raumtemperatur höchstens im Gleichgewicht mit den Zerfallsprodukten Triphenylboroxin und Phenyl-di-n-butoxyboran vorliegt⁷⁾.

Ähnlich wie die Diboroxane verhalten sich die hauptsächlich von NÖTH und Mitarbeitern^{97,99-102)} untersuchten Diborazane $(R^1R^2B)_2NR^3$ mit $R^3 = H$ (Verbindungen mit größeren Resten am N-Atom sind zum Vergleich wenig geeignet, da deren Zerfall zu Borazinen kinetisch blockiert wird). Die acyclischen Tetrakis-(dialkylamino)diborazane sind wie die entsprechenden BOB-Verbindungen unbekannt, und die Tetraalkyldiborazane sind metastabil. Die gemischt substituierten Diborazane des Typs $[(CH_3)_2NBR]_2NH$ mit $R = \text{Alkyl}$ und Aryl sind bis etwa 370 K haltbar⁹⁷⁾. Das zu 3 analoge $[(CH_3)_2N-BC_6H_5]_2NH$ war überhaupt eines der ersten bekannten Diborazane¹⁰³⁾. Ähnlich wie 3 zersetzt es sich partiell beim Destillieren⁹⁷⁾. Es wurden jedoch weder die Zersetzungsprodukte noch ein Versuch beschrieben, die Verbindung analog zu Gl. (18) durch eine Ligandenaustauschreaktion aus Phenyl-bis(dimethylamino)boran und B,B,B-Triphenylborazin herzustellen.

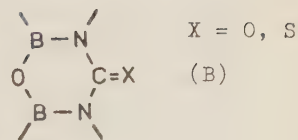
Beim Versuch, aus 3 weitere 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diphenyldiboroxane durch Umaminierung herzustellen, verlief nur die Umsetzung mit Pyrrolidin glatt (Gl. (20)). Die Reaktion mit Dibutylamin führt über eine halbsubstituierte Zwischenstufe nur unvollständig zur gewünschten Verbindung (Gl. (21)), und N-Methylanilin reagiert mit 3 überhaupt nicht unter Dimethylaminabspaltung. Zur Darstellung der 1,3-Bis(dialkylamino)diboroxane sollten Ligandenaustauschreaktionen analog zu Gl. (18) daher besser geeignet sein als die Umaminierung. Das unterschiedliche spektroskopische Verhalten von 3 und 7 zeigt, daß weitere Untersuchungen erforderlich wären, um die elektronischen und sterischen Verhältnisse in dieser Substanzklasse aufzuklären.

In Fortführung der vorliegenden Untersuchungen sollte sich der Ligandenaustausch zur Klärung der Existenzfähigkeit weiterer gemischt substituierter Diboroxane des Typs (A) eignen. Vielversprechend erscheinen Reaktionen nach den Gleichungen (38) und (39), wenn die destillative Aufarbeitung vermieden werden kann.



Ziel der weiteren Untersuchungen war es, die Bildung von Harnstoff- und Amidderivaten des Diboroxans 3 zu untersuchen. Das Diboroxan 3 reagiert mit sym. Dimethylharnstoff und -thioharnstoff sowie den unmethylierten Verbindungen nach den Gl. (26) und (27) (Abschnitt 6.1. und 6.2.). Die IR-Spektren der hydrolyseempfindlichen Kondensationsprodukte 11, 13, 14 und 15 weisen charakteristische Merkmale cyclischer Harnstoff- und Thioharnstoffderivate auf. Insbesondere der Vergleich der C=O- mit den C=S-Heterocyclen belegt die Grundstruktur (B), die durch ¹H-NMR- und Massenspektren bestätigt

wird. Neben (B) sind keine borotropen Isomere mit annularen O- bzw. S-Atomen nachweisbar. Weder in Lösung noch im kristallinen Zustand wird intermolekulare koordinative Absättigung der dreibindigen Boratome beobachtet. Statt dessen weisen NMR- und



IR-Spektren auf π -Anteile in den BN- aber auch in den CN- und BO-Bindungen hin (Abschnitt 6.4.). Die Boratome sollten wie die Carbonyl- oder Thiocarbonylkohlenstoffe sp^2 -hybridisiert sein, so daß man eine planare Konfiguration analog zu den Borazinen und Boroxinen annehmen kann. Die Verwandtschaft zu diesen Verbindungen erklärt die thermische Beständigkeit der Heterocyclen, die schwache massenspektrometrische Fragmentierung sowie die guten Ausbeuten selbst bei den Ringen 14 und 15, die noch reaktionsfähige NH-Gruppen enthalten. Die Grundstruktur (B) ist so begünstigt, daß sogar die Synthese der Heterocyclen 17 und 18 gelingt (Gl. (29)), obwohl die Ausgangsverbindung, das Tetrakis-(dimethylamino)diboroxan 16, aus dem Gleichgewicht (28) abgefangen werden muß. Anders als die Phenylreste in den Oxadiazadiborinanonen und -thionen 11, 13, 14 und 15 vermögen in den Verbindungen 17 und 18 die exocyclischen Dimethylaminogruppen wesentlich zur π -Absättigung beizutragen. Ähnliche Bindungsverhältnisse sind vom Tris(dimethylamino)boroxin 4 bekannt³⁶⁾.

Eine Beziehung zu den Boroxinen stellen auch die bei der Synthese von 11 und 13 isolierten Zwischenstufen 10 und 12 her. Sie wurden als 1 : 1 Dimethylaminaddukte an die Heterocyclen erkannt und sind mit dem 1 : 1 Addukt der Base an Triphenylboroxin vergleichbar. Bei allen Synthesen (26), (27) und (29) werden außerdem erste Zwischenstufen bereits ohne Dimethylaminentwicklung beobachtet. Ob es sich dabei um Additionsverbindungen der Aminodiboroxane mit den eingesetzten Harnstoffen und Thioharnstoffen handelt, konnte noch nicht geklärt werden.

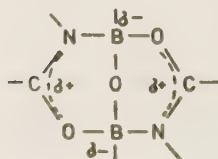
Die besondere Stabilität der Oxadiazadiborinanone und -thione 11, 13, 14, 15, 17 und 18 läßt vermuten, daß generell solche Verbindungen leicht von 1,3-Diaminodiboroxanen bisboryliert werden können, die zu cyclischen 6π -Elektronensystemen

führen. Zu weiteren Umsetzungen bieten sich beispielsweise Guanidine, Amidine und Hydrazine⁹⁾ an.

Ein Syntheseweg, der zur Verknüpfung der BOB-Gruppe mit zwei Harnstoffresten führt, ist die Aminoborierung von Isocyanaten mit dem Diboroxan 3 (Gl. (30)). Wie die vergleichbaren Amidderivate 21 und 22 besitzen die Aminoborierungsprodukte 19 und 20 bicyclische Molekülstrukturen, die schon von MARINGGELE und MELLER^{16, 104)} für die von ihnen beschriebenen Diamidodiboroxane formuliert wurden. Die O→B-Koordination führt bei allen vier Verbindungen 19 bis 22 (Abschnitte 7.1. bis 7.3.) zu intramolekularen OCN-Brücken, deren Stabilität größer ist, als man es für dative Bindungen zwischen Carbonylsauerstoffen und den O-, N- und C-substituierten Boratomen erwartet. Pyridin beeinflusst in Konzentrationen bis zu 20 % das ¹H-NMR-Spektrum von 21 in CDCl₃ nicht; es vermag demnach nicht, die Carbonylgruppe vom Bor zu verdrängen. Die Ursache für die besondere Stabilität muß in der bicyclischen, doppelt sechsgliedrigen Molekülstruktur und vor allem der Delokalisierungsmöglichkeit der π -Elektronen in den Amid- und Harnstoffbrücken zu suchen sein. Die Folge ist ein Bindungsausgleich innerhalb der OCN-Gruppe, wie er von vergleichbaren Carboxylverbindungen^{13,75)} und Amidderivaten verschiedener Metalle^{76,77,105)} bekannt ist.

In den IR-Spektren findet man folglich nicht die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Amide und Harnstoffe, sondern Banden bei kleineren Wellenzahlen, die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Charakter besitzen und deshalb als $\nu(\text{OCN})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Am deutlichsten wirkt sich der Bindungsausgleich auf die von Benzol hervorgerufenen Lösungsmittelleffekte in den ¹H-NMR-Spektren aus (Abschnitt 8.3.). Aus dem Vergleich der Diamidodiboroxane 21 und 22 mit den freien Amid- und Harnstoffverbindungen

(C) herleiten, die die Deutung der IR-Spektren bestätigt.



(C)

Die Verbindung 23, die nach der Gleichgewichtsreaktion (33) entsteht, stellt eine Beziehung zwischen den monocyclischen Oxadiazadiborinanonen des Typs (B) und den Bicyclen (C) her.

Der Zerfall von 23 beim Lösen und Verdampfen weist nochmals auf die Stabilität des Heterocyclus 11 hin, während die Gitterenergie die bicyclische Verbindung 23 begünstigt.

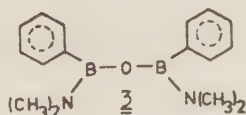
Die Umaminierungs-, Bisborylierungs- und Aminoborierungsreaktionen am Diboroxan 3 erwecken den Eindruck, daß nur die BN- nicht aber die BO-Bindungen reaktionsfähig sind. Bei der Umsetzung von 3 mit N-Methylacetamid nach der Gl. (31) wird zwar letztlich das erwartete bicyclische Diamidodiboroxan 21 mit hoher Ausbeute gebildet. Als Zwischenstufe entsteht jedoch der Bicyclus 25 (Abschnitt 8.2.), der nur eine brückenbildende OCN-Gruppe enthält. Statt eines der Amidreste von 21 ist eine OBO-Gruppe eingebaut, und die negative Ladung des zweiten vierbindigen Boratoms wird durch eine Dimethylaminogruppe zwischen den beiden Boratomen ausgeglichen. Die Bildung von 25 als Zwischenstufe der Reaktion (31) aber auch bei der gezielten Synthese nach Gl. (37) zeigt deutlich, daß die BO- wie die BN-Bindungen in Amino- und Amidodiboroxanen auch bei Strukturen mit vierbindigem Bor zum Ligandenaustausch befähigt sind. Sicherlich stellt die Verbindung 25 nicht die einzige energiearme Verknüpfungsmöglichkeit der BO-, BN- und BNCO-Gruppen dar, so daß bei (31) und ähnlichen Umsetzungen mit der Bildung weiterer Substanzen gerechnet werden muß (vgl. Abb. 33, S. 100).

Die Umsetzung von 3 mit N-Methylformamid liefert nicht das Diamidodiboroxan 22, sondern bleibt bei einer noch nicht identifizierten Zwischenstufe stehen. Auf bislang ungeklärte Weise entsteht der mit 25 verwandte Bicyclus 24 (Abschnitt 8.1.). Die dazu nötige Zersetzung des Formamid- zu einem Formamidinrest wurde schon bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf N-Methylformamid beobachtet⁸⁰⁾. Beide Bicyclen 24 und 25 sind unempfindlich gegenüber Alkoholen und kaltem Wasser, so daß weitere Untersuchungen an dieser Substanzklasse lohnend erscheinen.

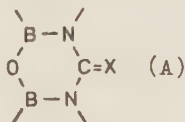
Beachtung verdient auch die Synthese des durch direkte Substitution aus 3 unzugänglichen Diboroxans 22 (Gl. (32)), die sich des bisher unbekannten Harnstoff-Amid-Austauschs bedient.

10. Zusammenfassung

Mit dem 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyldiboroxan 3 gelang erstmals die gezielte Synthese eines acyclischen Diboroxans mit reaktionsfähigen Aminoresten am Bor. 3 entsteht beim Ligandenaustausch zwischen Triphenylboroxin und Aminoborane und zerfällt erst bei 470 K irreversibel unter Phenylwanderung. Ähnlich stabil sind die Umaminierungsprodukte von 3 mit sek. Aminen. Das labilere Tetrakis(dimethylamino)diboroxan konnte zwar nicht isoliert, aber bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten nachgewiesen werden.

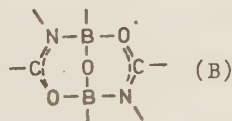


Ausgehend vom Diboroxan 3 wurden die Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen der BOB-Gruppe und Harnstoff- oder Amidresten untersucht. Mit Harnstoffen und Thioharnstoffen erhält man im Molverhältnis 1 : 1 über mehrere Zwischenstufen boroxin- und borazinähnliche Heterocyclen. Die Stabilität ihrer Grundstruktur (A) erlaubt es, in einer analogen Umsetzung das Tetrakis(dimethylamino)diboroxan aus seinem Zersetzungsgleichgewicht abzufangen.



Die Verknüpfung der BOB-Gruppe mit zwei Harnstoffresten gelang durch die Aminoborierung von Isocyanaten mit dem Diboroxan 3 oder die Umsetzung eines Heterocyclus (A) mit dem entsprechenden Harnstoff. In den Produkten liegt, wie in den vergleichbaren 1,3-Diamidoverbindungen O→B-

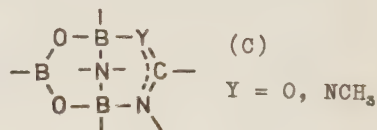
Koordination vor, die zu einem Bindungsausgleich in den brückenbildenden OCN-Gruppen führt. Das 1,3-Bis(N-methylacetamido)-1,3-diphenyldiboroxan mit der Struktur (B)



war durch direkte Substitution der Dimethylaminogruppen von 3 mit dem Amid zugänglich, während die Herstellung des N-Methylformamidderivats nur durch einen Harnstoff/Amid-Austausch gelang. Aus dem Reaktionsgemisch von 3 mit N-Methylformamid konnte jedoch ein Heterocyclus mit der bisher unbekannten Grundstruktur (C) ($Y = NCH_3$) gewonnen werden, der im Gegensatz zu den anderen untersuchten Substanzen von Wasser und Methanol

nicht angegriffen wird. Eine ähnliche Verbindung mit $Y = O$ wurde als Zwischenprodukt der Umsetzung von 3 mit N-Methylacetamid erkannt und gezielt durch eine Ligandenaustauschreaktion hergestellt.

Alle Substanzen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert.



11. Literaturverzeichnis

- 1 A. MELLER in Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Erg. Werk zur 8. Aufl., Bd. 44 "Borverbindungen" 13, S. 120, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977
- 2 R.F. PORTER u. S.K. GUPTA, J. Phys. Chem. 68, 2732 (1964)
- 3 J. GOUBEAU u. H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. 267, 1 (1951)
- 4 U.W. GERWARTH in Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Erg. Werk zur 8. Aufl., Bd. 48 "Borverbindungen" 16, S. 73, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977
- 5 D.R. BIDINOSTI u. L.L. COATSWORTH, Can. J. Chem. 48, 2484 (1970)
- 6 E. BESSLER u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. 352, 67 (1967)
- 7 R.H. CRAGG, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 711 (1968)
- 8 W.R. CONWAY, P.F. LITZ u. K. NIEDENZU, Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 5, 37 (1975)
- 9 H. NÖTH u. W. REGNET, Z. Naturforsch. B 18, 1138 (1963)
- 10 A. FINCH u. P.J. GARDNER, "Thermochemistry of Boron Compounds" in Progr. Boron Chem. 3, 177 (1970)
- 11 K.-D. MÜLLER u. K. NIEDENZU, Privatmitteilung
- 12 R. KÖSTER u. W. FENZL, Privatmitteilung
- 13 J. GOUBEAU u. H. LEHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 322, 224 (1963)
- 14 W. GERRARD u. M.A. WHEELANS, Chem. Ind. 1954, 758
- 15 B.M. MIKHAILOV u. N.S. FEDOTOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., Ser. Khim. 1958, 832
- 16 W. MARINGGELE u. A. MELLER, Monatsh. Chem. 108, 1027 (1977)
- 17 V.A. DOROKHOV, L.J. LAVRINOVICH, B.M. ZOLOTAREV u. B.M. MIKHAILOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., Ser. Khim. 1977, 1919
- 18 W. HAUBOLD u. R. SCHAEFFER, Chem. Ber. 104, 513 (1971)
- 19 H. METZGER u. E. MÜLLER in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4. Aufl., Allgemeine Laboratoriums-praxis Bd. I/2, S. 325, Georg Thieme-Verlag 1959
- 20 H. KIENITZ, "Massenspektrometrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968
- 21 R.H. CRAGG, J.F.J. TODD u. A.F. WESTON, Org. Mass Spectrom. 6, 1077 (1972)
- 22 R.G. HAYTER, A.W. LAUBENGAYER u. P.G. THOMPSON, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4243 (1957)
- 23 H. GÜNTHER, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973

- 24 O. SCHWARZKOPF u. F. SCHWARZKOPF, Character. Organometal. Compounds 26, 35 (1969)
- 25 U.W. GERWARTH, K.-D. MÜLLER u. W. WEBER, unveröffentlicht
- 26 P.M. TREICHEL, J. BENEDICT u. R.G. HAINES, Inorg. Synth. 13, 32 (1972)
- 27 J.E. BURCH, W. GERRARD, M. HOWARTH u. E.F. MOONEY, J. Chem. Soc. 1960, 4916
- 28 K. NIEDENZU, H. BEYER u. J.W. DAWSON, Inorg. Chem. 1, 738 (1962)
- 29 K. NIEDENZU u. J.W. DAWSON, Inorg. Synth. 10, 135 (1967)
- 30 E.W. ABEL, S.H. DANDEGAONKER, W. GERRARD u. M.F. LAPPERT, J. Chem. Soc. 1956, 4697
- 31 H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 99, 1049 (1966)
- 32 P.A. BARFIELD, M.F. Lappert u. J. LEE, Trans Faraday Soc. 64, 2571 (1968)
- 33 D.W. AUBREY, M.F. LAPPERT u. H. PYSZORA, J. Chem. Soc. 1961, 1931
- 34 H.T. BAECHLE u. H.J. BECHER, Spectrochim. Acta 21, 579 (1965)
- 35 J.K. RUFF, J. Org. Chem. 27, 1020 (1962)
- 36 A. MELLER, Monatsh. Chem. 98, 2014 (1967)
- 37 B.R. GRAGG, W.J. LAYTON u. K. NIEDENZU, J. Organomet. Chem. 132, 29 (1977)
- 38 C. BROWN, R.H. CRAGG, T. MILLER, D.O'N. SMITH u. A. STELTNER, J. Organomet. Chem. 149, C 34 (1978)
- 39 W. MARINGGELE u. A. MELLER, J. Organomet. Chem. 141, 241 (1977)
- 40 W. MARINGGELE u. A. MELLER, Chem. Ber. 111 538 (1978)
- 41 W. MARINGGELE u. A. MELLER, Z. anorg. allg. Chem. 436, 173 (1977)
- 42 H. BEYER, J.W. DAWSON, H. JENNE u. K. NIEDENZU, J. Chem. Soc. 1964, 2115
- 43 R.H. CRAGG, M.F. LAPPERT u. B.P. TILLEY, J. Chem. Soc. 1964, 2108
- 44 T.L. HEYING u. H.D. SMITH, Advan. Chem. Ser. 42, 201 (1964)
- 45 J.R. HORDER u. M.F. LAPPERT, J. Chem. Soc. A 1969, 173
- 46 U.W. GERWARTH u. K.-D. MÜLLER, J. Organomet. Chem. 96, C 33 (1975)
- 47 K.-D. MÜLLER u. U.W. GERWARTH, J. Organomet. Chem. 110, 15 (1976)
- 48 K.-D. MÜLLER u. U.W. GERWARTH, Z. anorg. allg. Chem. 433, 261, 268 (1977)
- 49 U.W. GERWARTH u. K.-D. MÜLLER, J. Organomet. Chem. 145, 1 (1978)

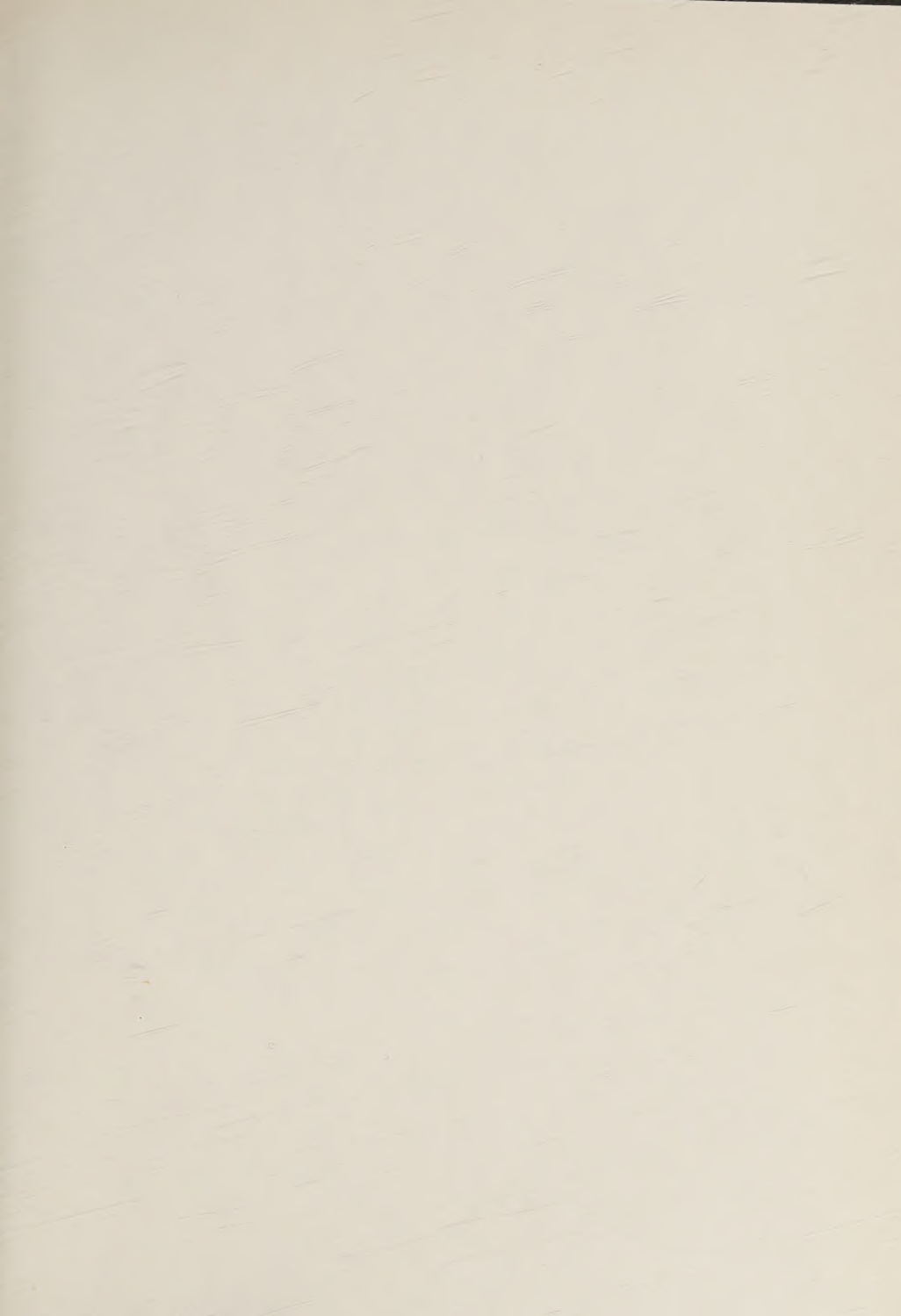
- 50 J.L. BOONE, US-Pat. 3062880 (1962), C. A. 58, 5705 (1963)
- 51 H. NÖTH in Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Erg. Werk zur 8. Aufl., Bd. 23 "Borverbindungen" 5, S. 197, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975
- 52 W.E. STEWART u. T.H. SIDDALL III, Chem. Rev. 70, 517 (1970)
- 53 A. LOEWENSTEIN, A. MELERA, P. RIGNY u. W. WALTER, J. Phys. Chem. 68, 1597 (1964)
- 54 R.C. NEUMANN JR. u. L.B. YOUNG, J. Phys. Chem. 69, 1777 (1965)
- 55 W. WALTER, G. MAERTEN u. H. ROSE, Liebigs Ann. Chem. 691, 25 (1966)
- 56 P.F. WILEY u. V. HSIUNG, Spectrochim. Acta A 26, 2229 (1970)
- 57 W. WALTER, H.P. KUBERSKY, E. SCHAUMANN u. K.J. REUBKE, Liebigs Ann. Chem. 719, 210 (1968)
- 58 J.S. HARTMANN u. G.J. SCHROBILGEN, Can. J. Chem. 51, 99 (1973)
- 59 R. MECKE JR. u. R. MECKE SEN., Chem. Ber. 89, 343 (1956)
- 60 K.A. JENSEN u. P.H. NIELSEN, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966)
- 61 P.J. WHEATLEY, Acta Cryst. 6, 369 (1953)
- 62 G.B. AITKEN, J.L. DUNCAN u. G.P. McQUILLAN, J. Chem. Soc. A 1971, 2695
- 63 F.A. DEVILLANOVA u. G. VERANI, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1977, 1529
- 64 B. SCHRADER, W. MEIER, K. GOTTLIEB, H. AGATHA, H. BARENTZEN u. P. BLECKMANN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1263 (1971)
- 65 D. HADZI, J. KIDRIC, Z.V. KNEZEVIC u. B. BARLIC, Spectrochim. Acta A 32, 693 (1976)
- 66 Y. MIDO u. H. MURATA, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 3372 (1969)
- 67 Y. SAITO u. K. MACHIDA, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 359 (1977)
- 68 W. GERRARD, M.F. LAPPERT, H. PYSZORA u. J.W. WALLIS, J. Chem. Soc. 1960, 2144
- 69 Y. MIDO, Spectrochim. Acta A 28, 1503 (1972)
- 70 Y. MIDO, Spectrochim. Acta A 29, 431 (1973)
- 71 J.S. HARTMANN u. G.J. SCHROBILGEN, Can. J. Chem. 50, 713 (1972)
- 72 A. MELLER, Organometal. Chem. Rev. 2, 1 (1967)
- 73 J.S. HARTMANN u. G.J. SCHROBILGEN, Inorg. Chem. 13, 874 (1974)
- 74 T.P. ONAK, H. LANDESMANN, R.E. WILLIAMS u. J. SHAPIRO, J. Phys. Chem. 63, 1533 (1959)

- 75 A. DAL NEGRO, L. UNGARETTI u. A. PEROTTI, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1639
- 76 H. TANI, T. ARAKI, u. H. YASUDA, J. Polymer Sci. B, Polymer Lett. 4, 727 (1966)
- 77 Y. KAI, N. YASUOKA, N. KASAI u. M. KAKUDO, J. Organomet. Chem. 32, 165 (1971)
- 78 K.-D. MÜLLER, Dissertation, Mainz 1976
- 79 P. HOLLIDAY aus Documentation of Molecular Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße u. Butterworth, London 1972
- 80 H. BREDERECK, F. EFFENBERGER u. E. HENSELEIT, Chem. Ber. 98, 2754 (1965)
- 81 V.A. DOROKHOV u. B.M. MIKHAILOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., Ser. Khim. 1970, 1804
- 82 H. BUDZIKIEWICZ, "Massenspektrometrie", Taschentext 5, S. 15 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1972
- 83 SADTLER Standard Spectra, Sadtler Research Lab. Inc., Researchers, Editors and Publ., Philadelphia 1972
- 84 W.G. SCHNEIDER, J. Phys. Chem. 66, 2653 (1962)
- 85 R.E. KLINCK u. J.B. STOTHERS, Can. J. Chem. 44, 37 (1966)
- 86 T.L. BROWN u. K. STARK, J. Phys. Chem. 69, 2679 (1965)
- 87 T. LEDAAL, Tetrahedron Lett. 1968, 1683
- 88 J. HOMER u. M.C. COOKE, J. Chem. Soc. A 1969, 777
- 89 T. MATSUO, J. Phys. Chem. 72, 1819 (1968)
- 90 J. RONAYNE u. D.H. WILLIAMS, J. Chem. Soc. B 1967, 540
- 91 C.E. JOHNSON u. F.A. BOVEY, J. Chem. Phys. 29, 1012 (1958)
- 92 A.H. LEWIN u. M. FRUCHT, Org. Magn. Reson. 7, 206 (1975)
- 93 U.W. GERWARTH u. W. WEBER, Chemiker-Ztg. 100, 498 (1976)
- 94 U.W. GERWARTH, Makromol. Chem. 179, 1497 (1978)
- 95 G.L. O'CONNOR u. H.R. NACE, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1578 (1955)
- 96 L.H. THOMAS, J. Chem. Soc. 1946, 823
- 97 H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, J. Organomet. Chem. 16, 357 (1969)
- 98 H.K. HOFMEISTER u. J.R. VAN WAZER, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1209 (1964)
- 99 H. NÖTH u. M.J. SPRAGUE, J. Organomet. Chem. 22, 11 (1970)
- 100 K. BARLOS, H. CHRISTL u. H. NÖTH, Liebigs Ann. Chem. 1976, 2272
- 101 H. NÖTH u. W. STORCH, Chem. Ber. 109, 884 (1976)
- 102 K. JONAS, H. NÖTH u. W. STORCH, Chem. Ber. 110, 2783 (1977)

- 103 H. JENNE u. K. NIEDENZU, Inorg. Chem. 3, 68 (1964)
- 104 W. MARIGGELE u. A. MELLER, Z. Naturforsch. B 31, 1546
(1976)
- 105 J.G. NOLTES u. J. BOERSMA, J. Organomet. Chem. 16, 345
(1969)

Lebenslauf

- 1948 Geburt in Wiesbaden (24.6.48) als Sohn der Eheleute Anna Weber, geb. Pfaff, und des Tapezierers Friedrich Weber
- 1954 Einschulung in Wiesbaden
- 1958 Wechsel zur Gerhart Hauptmann-Realschule in Wiesbaden
- 1964 Abschlußprüfung an der Realschule - Beginn einer Chemielaborantenlehre bei der Fa. Kalle AG in Wiesbaden-Biebrich
- 1967 Gehilfenprüfung vor der IHK Wiesbaden, anschließend Tätigkeit bei der Lehrfirma
- 1968 Reifeprüfung für Nichtschüler an der Hohen Landesschule in Hanau, Immatrikulation zum Chemiestudium an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
- 1971 Diplomvorprüfung in Chemie
- 1974 Mündliche Diplomhauptprüfung in Chemie, Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Gattow, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz
- 1975 Abschluß der Diplomarbeit
- 1976 Beginn der vorliegenden Arbeit am selben Institut, Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter m.d.V.b.
- 1977 Eheschließung mit Annelore Weber, geb. Krane



Druck: Anushek, 6500 Mainz, Kästrich 21, Tel. 29541